



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02140271 A**(43) Date of publication of application: **29 . 05 . 90**

(51) Int. Cl

C09B 67/08
C08F214/00
C08F216/18
C08F218/08
C08F220/02
C08F220/10
C08F220/52
C08F226/06
C08F236/04
C09D 5/00

(21) Application number: **63294190**(22) Date of filing: **21 . 11 . 88**(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**

(72) Inventor: **SAKURAI FUJIO**
KAWAHASHI NOBUO
TADENUMA HIROSHI

(54) **HOLLOW POLYMER PIGMENT AND COATING COMPOSITION USING THE PIGMENT**

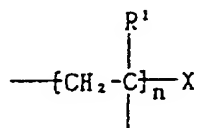
is consisting of a non- crosslinked polymer composed of the components (ii) and (iii).

(57) Abstract:

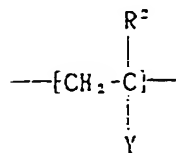
COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

PURPOSE: To provide the subject pigment composed of a hollow polymer particle having outer and inner layers respectively consisting of a specified polymer, suitable for a coating material for paper, woodworking products, metal goods, building materials, etc., and capable of providing a coating film excellent in opacifying properties, gloss, water resistance, etc.

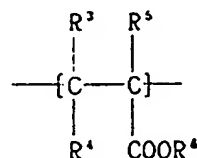
CONSTITUTION: The subject hollow polymer particles pigment consisting of a hollow polymer particle composed of two or more polymer layers and having (A) 0.15-20 μ m average particle diameter, (B) 0.2-0.8 average ratio of equivalent hollow diameter to equivalent particle diameter of respective particles, (C) 20-90wt.% ratio of toluene-insoluble portion and (D) 0.1-1g/10min. melt flow rate at 180°C and 10kgf/cm² where (E) the inner layer of the above-mentioned two polymer layers is consisting of a crosslinked polymer composed of (i) a polymerization unit of formula I (n is 2 or 3), (ii) another polymerization unit of formula II (Y is phenyl, etc.) and (iii) the other polymerization unit of formula III. And the outer layer of the above-mentioned particle



I



II



III

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-140271

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 B 67/08
C 08 F 214/00
216/18

識別記号

C
M J Z
M K Y

庁内整理番号

7433-4H
7602-4J
6904-4J※

⑭ 公開 平成2年(1990)5月29日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全40頁)

⑮ 発明の名称 中空ポリマー顔料とこれを用いた塗料組成物

⑯ 特 願 昭63-294190

⑰ 出 願 昭63(1988)11月21日

⑱ 発 明 者 桜 井 富 士 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑲ 発 明 者 川 橋 信 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑳ 発 明 者 夢 沼 博 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉑ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
最終頁に続く

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

中空ポリマー顔料とこれを用いた塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも二層の重合体層を有する中空重合体粒子からなる中空ポリマー顔料であって、該中空重合体粒子が、

(1) 平均粒子径が0.15～20μmの範囲にあり、

(2) 各粒子についての相当中空径対相当粒径の平均比が0.2～0.8の範囲にあり、

(3) トルエン不溶解部分の割合が20～90重量%であり、

(4) 180℃、10kgf/cm²の条件下のメルトフローレートが0.1～1g/10minであり、

(5) 上記二層の重合体層の内層は、

下記式(a)



(ここで、R¹は水素原子またはメチル基であり、Xはn官能性の有機基であるかまたは結合手であり、そしてnは2または3の数である、ただしn個のR¹は同一でも異なってもよく、またXが結合手の場合はnは2である。)

で表わされる重合単位、

下記式(b)



(ここでR²は水素原子またはメチル基であり、そしてYはフェニル基であるか、ハロゲン原子、アルキル基もしくはビニル基で置換されたフェニル基であるか、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～18のアルカノイルオキシ基、アルコキシ基、ピリジル、ピリジルアルキル、アミノアルコキシまたはアミド基である。)

で表わされる重合単位、

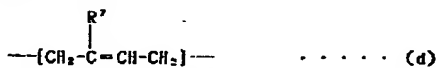
下記式 (c)



(ここで、 R^3 および R^5 は同一もしくは異なり、水素原子またはメチル基であり、 R^4 は水素原子、カルボキシル基またはカルボキシレート基であり、 R^6 は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 2～10 のヒドロキシアルキル基であるかまたはグリニル、アミノ、シアノおよび炭素-炭素二重結合から選ばれる少なくとも一員を有する有機基であるかまたは一当量の塩基である。)

で表わされる重合単位、および場合により、

下記式 (d)



(ここで R^7 は水素原子またはメチル基である)

- 3 -

する。さらに詳しくは、紙用塗料あるいは木工製品、金属製品、建材、構造物、壁、天床などに用いる一般用塗料に好適な新規な顔料に関する。

(ロ) 第 2 の本発明は、優れた特性を有するオフセット印刷塗工紙あるいはグラビア印刷塗工紙を与える新規な紙用塗料組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、白色度、不透明度、印刷適性に優れ、オフセット印刷に要求される白紙光沢度および印刷光沢度ならびにグラビア印刷に要求される網点再現性および印刷光沢度などのバランスが優れた塗工紙を得ることができる紙用塗料組成物に関する。

(ハ) 第 3 の本発明は隠ぺい性、光沢、耐水性、耐アルカリ性、耐熱性などに優れた塗膜を与え、しかも取り扱いや安定性に優れた軽量の塗料組成物に関する。

[従来の技術]

(イ) ポリマー微粒子からなる顔料は知られているが、広く利用されるには到っていない。また近年、中空ポリマー微粒子が製造可能になり、

で表わされる重合単位、

からなる架橋重合体からなり、そして、

(6) 上記二層の重合体の外層は、上記式 (b)、(c)、(d) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合体単位からなる非架橋重合体からなる

ことを特徴とする中空ポリマー顔料。

2. 請求項第 1 に記載の中空ポリマー顔料 1～50 重量%、鉱物性無機顔料 50～99 重量%および非中空のポリマー顔料 0～25 重量%からなる顔料 100 重量部と顔料結合剤 3～30 重量部を含有することを特徴とする紙用塗料組成物。

3. 請求項第 1 に記載の中空ポリマー顔料 3～95 重量部および顔料結合剤 5～97 重量部の合計 100 重量部と 700 重量部以下の無機充てん剤からなる一般用塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

(イ) 第 1 の本発明は、中空ポリマー顔料に関

- 4 -

マイクロカプセル、塗料用顔料としての用途が検討されている。

従来、内孔を有するポリマー粒子の製造方法としては、下記の方法が知られている。

(I) ポリマー粒子中に発泡剤を含有させ、のちにこの発泡剤を発泡させる方法。

(II) ポリマーにブタンなどの揮発性物質を封入し、のちにこの揮発性物質をガス化膨潤させる方法。

(III) ポリマーを溶融させ、これに空気などの気体ジェットを吹付け、気泡を封入する方法。

(IV) ポリマー粒子の内部にアルカリ膨潤性の物質を浸透させて、アルカリ膨潤性の物質を膨潤させる方法。

(V) w/o/w 型モノマーエマルジョンを作成し、重合を行なう方法。

(VI) 不飽和ポリエステル溶液中に顔料を懸濁させた懸濁溶液中でモノマーを重合する方法。

(VII) 架橋ポリマー粒子をシードとして、相溶性の異なるポリマーをそのシード上に重合、架橋

する二段階架橋方法。

(Ⅶ) ポリマーの重合収縮により製造する方法。

(ロ) 近年、印刷物の急増とともに、オフセット印刷紙やグラビア印刷紙の需要も著しく増大している。オフセット印刷に用いる塗工紙には、優れた白紙光沢度および印刷光沢度を有することが要求される。また、グラビア印刷に用いる塗工紙には、良好な網点再現性および優れた印刷光沢度が要求される。印刷用塗工紙に要求される上記の諸物性を向上させることは、印刷の仕上がりを良くし、塗工紙の商品価値を著しく高めることになる。

従来、紙用塗工液組成物に配合される顔料としては、カオリン、クレーがその塗工紙の光沢、印刷適性などの点で優れているので盛んに使用されてきたが、さらに塗工紙の白色度や不透明度を高めるための白色顔料として酸化チタンの使用が取り入れられている。しかし、紙用塗工液組成物に酸化チタンを配合した塗工紙は光沢、印刷適性、強度などの点で、酸化チタンを配合しない塗工紙

よりも劣るという欠点を有している。また、特公昭46-6524号公報においては、紙用塗工液配合物に0.3~0.8ミクロンの粒径の有機顔料を混合して使用すると、白紙光沢および印刷光沢性の改善が達成できることが報告されているが、この方法では白色度、不透明度が劣るという欠点がある。以上のように従来の方法では光沢、強度、印刷適性に優れ、かつ白色度、不透明度にも優れるという塗工紙を製造可能にするような紙用塗工液組成物は存在しなかった。

また近年、塗工液組成物を高固形分化する必要から塗工液の流動性を改善する効果が大きい。重質炭酸カルシウムがカオリン、クレーなどに混合されて使用されている。また、将来的にも紙を中性化する傾向があるため、ますます重質炭酸カルシウムが使用されるようになると予想される。ところが顔料として重質炭酸カルシウムを混合して使用した場合、グラビア印刷やオフセット印刷の重要な特性である網点再現性や印刷光沢度が損なわれる問題があり、この重質炭酸カルシウムを配

- 7 -

合した場合の問題を解決するため種々の試みがなされている。特開昭57-167490号公報および特開昭57-77394号公報においては、重質炭酸カルシウムを顔料として用いた場合に、顔料結合剤（接着剤）としてアルカリ感応型共重合体ラテックスを組み合わせて使用すると、上記問題点が緩和され、塗工紙に高い剛度、ならびに良好な網点再現性や印刷光沢度を付与できることが報告されている。しかし、このように顔料結合剤を改良したのみでは、重質炭酸カルシウムの顔料全体に対する割合を増加させるのに限界があり、塗工作業性の向上ならびに高固形分化の目的を達成するには不十分である。

(ハ) 塗料および成型用組成物において微小空隙含有ポリマー粒状体を隠ぺい剤もしくは乳白剤として作用させることは従来から示唆されてきた。

米国特許第3,819,542号には、塗料用組成物において乳白剤として機能する微小空隙含有ポリマー粒状体の生成については何らの開示も見られないが、ラテックス塗料組成物における有

- 8 -

機溶媒の使用が乾燥により細胞状の被膜を生成することを示す経験的関心を有している。より具体的に述べれば、前記米国特許では、1次有機溶媒（例えばキシレン）であって、ラテックス塗料組成物の水相とは非混和性のものと、2次有機溶媒（例えばプロピレングリコール）であって、少なくとも部分的には、水に非混和性で、かつラテックス中のポリマーについて、第1次溶媒よりも低い揮発性ならびに溶媒和能を有するものとの混和物が用いられている。1次溶媒の蒸発によって、細胞状被膜が得られ、2次溶媒がその乳白度を増加させる。

米国特許第3,819,577号では、固形ポリマーを、液体膨潤剤により膨潤された他のポリマーからなる分散した粒状体をその中に含有する液状媒体に変換することによって水溶性ポリマーを調製しており、基体への組成物の塗布によって塗装被膜の形成および膨潤分散ポリマーから膨潤剤の除去による顆粒内の水胞の形成が次いで同時に起こる。

- 9 -

- 10 -

しかし、これらの塗料組成物は隠ぺい性は認められるものの、光沢や塗膜の強度などが劣り、かつ健康上および火災上の危険ならびに高価な溶媒の排出および／または回収装置提供の必要性を伴う。

カナダ国特許第888, 129号には、発泡剤およびさや化層を含む芯を有する粒状体の2段階テックス分散法が開示されている。粒状体は継続的に加熱されてガスを発生し、かつ粒状体を発泡する。

しかし、この方法では均一で微小な空孔の形成は難しく、また強じんな被膜も得られない。

米国特許第3, 914, 338号には、粒径0.8ミクロン以上の架橋スチレンエマルジョンポリマーからなり、かつ引続く乳化重合の段階によってその上にメタクリル酸メチルポリマーのさやを有する乳光ポリマー粒状体の製造法が開示されている。乳光性は芯およびさやの異なった屈折率に起因している。

しかし、この方法で得られた乳光ポリマー粒状

体の隠ぺい性は、微小空隙による隠ぺい性には及ばない。

オーストラリア特許第455, 277号には、スチレンなどの不飽和単量体を含む不飽和ポリエステル溶液中に、顔料の水性分散液を液滴により懸濁し、得られた懸濁液を水中にビーズ状に分散せしめ、次いで重合せしめ、さらに水溶性重合体、例えば一部加水分解したポリ酢酸ビニルを添加して安定せしめたビーズ状の樹脂粒子を含むものをベースにした水性塗料組成物、あるいはポリエチレンオキシド鎖を有する不飽和ポリエステル樹脂を用い、しかも水溶性重合体を添加することなしに上記の組成物を改良したもの（特開昭51-129485号）が提供されている。

しかし、これらの塗料組成物は隠ぺい性は有するものの光沢の劣る塗膜を生ずる欠点を有する。

特開昭56-32513ではコアに5重量%以上、シェルに10重量%以下の不飽和カルボン酸モノマーを含んでなるコア／シェル状ポリマー粒子の水性分散体で、そのさや成分はアンモニアま

— 11 —

たは有機アミンなどの揮発性塩基が浸透し得るものであって、中和によって芯の膨潤を生じるようにしてあるコア／シェル状ポリマー粒子を用いた塗料組成物が提供されている。水ベース塗料組成物中で前記粒子はバインダーもしくはその一部として機能し、その使用に際し、揮発性塩基を使用して少なくとも部分的に中和（最低pH6）にすれば、このポリマー粒子は塗料組成物のレオロジー的制御をもたらし、そしてその塗料組成物の乾燥中に被膜内の膨潤した粒子の芯内に空隙を形成し、乳白剤として機能するとしている。

しかしこの方法で微小空隙を形成するには、シェルのガラス転移温度（ T_g ）を室温以上、好ましくは50℃以上に設定しなければならず、塗膜内でバインダーもしくはその一部として機能させることは難しく、バインダー機能を付与するためにシェル層の T_g を室温以下に設定すると、塗料組成物の乾燥時の膨潤した粒子の芯から揮発性塩基および内胞水が除去される工程でシェルが外形を維持できずにつぶれてしまい、微小空隙を形成

— 12 —

しにくく、乳白剤として機能させることは難しい。以上の理由により、乳白剤としての機能とバインダーの一部としての機能を両立しにくいという欠点を有する。

特開昭60-223873では、コアとシェル両成分を架橋させることによる内部に空隙を有するコア／シェル状樹脂エマルジョンを水性塗料中の乳白剤として利用する方法が提案されている。

しかし、かかる方法で、得たコア／シェル状ポリマー粒子の内部の空隙は非常に小さく、また室温で非造膜性であるために、このような粒子を水性塗料組成物に用いた場合、光沢は有するものの隠ぺい性は低く、またバインダー機能を持たないため、塗料膜強度が低くなるなどの欠点を有する。

【発明が解決しようとする問題点】

（イ）従来から知られた中空ポリマー微粒子の製造方法では、製造条件のコントロール、あるいは所望の内孔を有するポリマー粒子を安定に製造することが難しかった。また、従来の中空ポリマー微粒子は、塗膜形成物質に顔料として添加した

— 13 —

— 14 —

場合に、要求される物性である隠ぺい性を有したが、光沢、塗膜強度、弾性、接着性、耐水性、耐アルカリ性、耐候性などの物性バランスが劣っていた。特に従来の中空ポリマー微粒子の製造方法では、ポリマー粒子中に内孔を発現させるために、シェルのポリマーとしてガラス転移温度の高いものを使用することが必要となるが、それによって接着性の良好な中空ポリマー顔料が得られないという致命的な問題点を有していた。

本発明は、このような従来技術の問題点を解決した中空ポリマー顔料を提供するものである。

(ロ) 本発明は上述した従来技術の問題点を解決し、白色度、不透明度に優れ、かつ白紙光沢、印刷光沢、塗工紙強度や印刷適性にも優れた塗工紙を得ることのできる紙用塗工液組成物を提供するものである。さらに、高固形分用の重質炭酸カルシウム高含有率の紙用塗工液組成物では、流動特性が優れた重質炭酸カルシウムの特徴を生かしつつ、さらに光沢度、オフセット印刷およびグラビア印刷における印刷特性などが優れた塗工紙が

得られる紙用塗料組成物を提供することを目的とする。

(ハ) 本発明は、以上のような従来技術の有する問題点を解決し、塗料組成物に用いた場合、隠ぺい性、光沢に優れ、かつ塗膜の強度、耐水性、耐アルカリ性、取り扱いや塗工性にも優れた中空ポリマー顔料を用いた一般用塗料組成物を提供することを目的とする。

〔問題を解決するための手段〕

(イ) 本発明の上記目的および利点は、少なくとも二層の重合体層を有する中空重合体粒子からなる中空ポリマー顔料であって、該中空重合体粒子が、

(1) 平均粒子径が0.15～20 μmの範囲にあり、

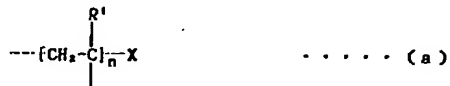
(2) 各粒子についての相当中空径対相当粒径の平均比が0.2～0.8の範囲にあり、

(3) トルエン不溶解部分の割合が20～90重量%であり、

(4) 180℃、10 kgf/cm²の条件下のメルトフローレートが0.1～1 g/10 min であり、

— 15 —

(5) 上記二層の重合体層の内層は
下記式 (a)



(ここで、R¹が水素原子またはメチル基であり、Xはn官能性の有機基であるかまたは結合手であり、そしてnは2または3の数である、ただしn個のR¹は同一でも異なってもよく、またXが結合手の場合はnは2である。)

で表わされる重合単位、

下記式 (b)



(ここでR²は水素原子またはメチル基であり、そしてYはフェニル基であるか、ハロゲン原子、アルキル基もしくはビニル基で置換され

— 16 —

たフェニル基であるか、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～18のアルカノイルオキシ基、アルコキシ基、ビリジル、ビリジルアルキル、アミノアルコキシまたはアミド基である。)

で表わされる重合単位、

下記式 (c)

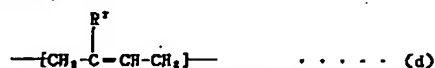


(ここで、R³およびR⁵は同一もしくは異なり、水素原子またはメチル基であり、R⁴は水素原子、カルボキシ基またはカルボキシレート基であり、R⁶は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～10のヒドロキシアルキル基であるかまたはグリシジル、アミノ、シアノおよび炭素-炭素二重結合から選ばれる少なくとも各一員を有する有機基であるかまたは一当量の塩基である。)

— 17 —

— 18 —

で表わされる重合単位、および場合により、
下記式 (d)



(ここで R⁷ は水素原子またはメチル基である。)

で表わされる重合単位、

からなる架橋重合体からなり、そして

(6) 上記二層の重合体の外層は、上記式 (b)、
(c)、(d) よりなる群から選ばれる少なくとも
1種の重合体単位からなる非架橋重合体からなる、

ことを特徴とする中空ポリマー顔料を提供するものである。

(ロ) 本発明は、前記の中空ポリマー顔料 1～
50重量%、鉱物性無機顔料 50～99重量%および非中空ポリマー顔料 0～25重量%からなる
顔料 100重量部ならびに顔料結合剤 3～30重量
部を含有することを特徴とする紙用塗料組成物を
提供する。

すなわち、本発明においては、塗工紙製造工程

— 19 —

内層とし、外層部分は粒子に要求される光沢、バ
インダー機能などに応じて適宜選択されるモノマ
ー混合物から生ずる共重合体被膜を有してなり、
高い隠ぺい性を示すに十分な大きさの内部空隙の
存在を兼ね備えるという新規な中空重合体粒子を
顔料として塗料組成物に配合することにより、塗
工性や配合安定性が良好で、隠ぺい性、光沢、塗
膜の強度や耐水・耐アルカリ性などの耐性を著し
く改善することができる。

以下に本発明を詳細に説明する。

(イ) 本発明の上記中空重合体粒子 (Q) は、

(m-1) 上記式 (a)、(b)、(c) の
重合単位および場合によりさらに (d) の重合単
位からなる架橋重合体からなりかつ、平均粒子径
が 0.05～15 μm の範囲にある中空重合体粒
子 (以下ブレ中空重合体粒子 (P) ということが
ある)、および

(m-2) 下記式 (b1)



— 21 —

特開平 2-140271(6)

におけるカレンダー処理などの加圧、加熱時に内
孔が変形しにくい固い構造のブレ中空重合体粒子
と、その表面に無機顔料や顔料結合剤と配合した
時の分散安定性に優れ、かつそれらとの結合性に
優れたポリマー層とからなる中空重合体粒子を新
規な合成有機顔料として鉱物性無機顔料や顔料結
合剤と組み合わせて使用することにより、塗工紙
の白色度、不透明度や白紙光沢度、印刷光沢度、
塗工紙強度、印刷適性などを同時に改善すること
ができる。また重質炭酸カルシウム高含有率の配
合では光沢度ならびにグラビア印刷やオフセット
印刷における印刷特性を著しく改善することがで
きる。

(ハ) 本発明は、中空ポリマー顔料 3～95重
量部、顔料結合剤 5～97重量部 (両者合わせて
100重量部) および 700重量部以下の無機充
てん剤からなる一般用塗料組成物を提供する。

すなわち、本発明においては、熱的・力学的な
環境の変化に対しても内孔を維持することのでき
る高架橋、高 T_g の内孔を有するポリマー粒子を

— 20 —

(ここで R² および Y の定義は上記式 (b) に
同じである。)

で表わされる単量体および

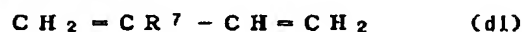
下記式 (c1)



(ここで R³、R⁴、R⁵、R⁶ の定義は上記
式 (c) に同じである。)

で表わされる単量体、および

下記式 (d1)



(ここで R⁷ の定義は上記式 (d) に同じであ
る。)

で表わされる単量体よりなる群から選ばれる少な
くとも一種の単量体を、

上記ブレ中空重合体粒子 (P) と単量体 (m-
2) の合計 100重量部あたり 5重量部以下の乳
化剤および/または分散剤の存在下、水性媒体中

— 22 —

でpHが7より小さい条件で重合に付すことにより製造することができる。

上記方法において用いられるブレ中空重合体粒子(P)は、上記したとおり、上記式(a)、(b)、(c)の重合単位および場合によりさらに(d)の重合単位からなり、かつ平均粒子径が0.05~15μmの範囲にある。

ブレ中空重合体粒子(P)は、例えば特開昭61-62510号および特開昭61-66710号などで提案されている従来の技術項で示した(VI)の方法および特開昭61-87734号、特開昭61-86941号、特開昭62-127336号、特開昭62-15637号などで提案されている従来の技術項で示した(VII)の方法によって好適に製造することができる。かかる方法によって得られるブレ中空重合体粒子を用いることにより、隠ぺい性に特に優れた本発明の中空重合体粒子(Q)を製造することができる。特に、(VII)の方法によれば、得られるブレ中空重合体粒子(P)の内径、外径のコントロールが容易で

あり、それを用いることにより、隠ぺい性のみならず耐溶剤性、耐熱性においても優れた本発明の中空ポリマー顔料を製造することができる。(VII)の方法は特に好ましい。また(VII)の方法のうち、就中特開昭62-127336号の方法が最も好ましい。この方法によれば、ブレ中空重合体粒子(P)の重合において、さらに、優れた重合安定性と生産性を達成することができる。

かくして、本発明によれば、上記ブレ中空重合体粒子(P)は、

下記式(a1)



(ここで、R¹は水素原子またはメチル基であり、Xはn官能性の有機基であるかまたは結合手であり、そしてnは2または3の数である、ただしn個のR¹は同一でも異なってもよく、またXが結合手の場合はnは2である。)

で表わされる単量体、

— 23 —

下記式(b1)



(ここでR²は水素原子またはメチル基であり、そしてYはフェニル基であるか、ハロゲン原子、アルキル基もしくはビニル基で置換されたフェニル基であるか、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~18のアルカノイルオキシ基、アルコキシ基、ビリジル、ビリジアルアルキル、アミノアルコキシまたはアミド基である。)

で表わされる単量体、

下記式(c1)



(ここでR³およびR⁵は同一もしくは異なり、

— 25 —

— 24 —

水素原子またはメチル基であり、R⁴は水素原子、カルボキシル基またはカルボキシレート基であり、R⁶は水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~10のヒドロキシアルキル基であるかまたはグリシジル、アミノ、シアノおよび炭素-炭素二重結合から選ばれる少なくとも一員を有する有機基であるかまたは一当量の塩基である。)

および必要に応じて下記式(d1)



(ここでR⁷は水素原子またはメチル基である。)

で表わされる単量体、

の単量体混合物(m-1)を、この単量体混合物からの重合体とは異なる組成の他の重合体(以下、異種ポリマー(S)ということがある)粒子の存在下、該単量体混合物(m-1)100重量部あたり該他の重合体粒子1~100重量部の割合で使用して、水性媒体中で重合することによって製

— 26 —

造することができる。

上記式(a1)で表わされる単量体としては、例えばジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、1,3ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートなどのジビニル系モノマーあるいはトリビニル系モノマーを例示することができる。特にジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートが好ましい。

上記式(b1)で表わされる単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、エチルスチレン、ビニルトルエン、ハロゲン化スチレン、ビニルナフタレンの如き芳香族ビニル単量体；プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンの如き α -オレフィン；フッ化ビニル、臭化ビニルの如きハロゲン化ビニル；アクリロニトリル、メタクリロニトリルの如きビニルシアン化合物；酢酸ビニル；

- 27 -

ステル類、イタコン酸モノメチル、マレイン酸ジメチルなどのジカルボン酸モノエステルまたはジエステル類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのエチレン系不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類；メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノ基含有アルキルエステル類；シアノメチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレートなどのエチレン系不飽和カルボン酸のシアノ基含有アルキルエステル類；メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド類、(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエチレン系不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類などを例示することができる。

上記式(d1)で表わされる単量体としては、

- 29 -

プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどの有機酸ビニル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのアミド系単量体；ビニルピリジン、プロベニルピリジンなどのアルケニルピリジン類；アミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアミノアルキルビニルエーテル類などを例示することができる。

上記式(c1)で表わされる単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和モノまたはジカルボン酸系単量体、またはそのジカルボン酸の酸無水物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体；クロトン酸エ

- 28 -

例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン系単量体を例示することができる。

また、これらの単量体からブレ中空重合体粒子(P)を製造する際に使用される上記ほかの重合体(異種ポリマー(S))としては、ブレ中空重合体の原料のモノマー(m-1)の重合体とは異なるものであり、かつ上記単量体に溶解もしくは膨潤しやすいものが好ましく用いられる。

このような異種ポリマーとしては、具体的には、例えばポリスチレン、カルボキシ変性ポリスチレン、カルボキシ変性スチレンブタジエンコポリマー、スチレンブタジエンコポリマー、スチレンアクリルエステルコポリマー、スチレンメタクリルエステルコポリマー、アクリルエステルコポリマー、メタクリルエステルコポリマー、カルボキシ変性スチレンアクリルエステルコポリマー、カルボキシ変性スチレンメタクリルエステルコポリマー、カルボキシ変性アクリルエステルコポリマー、

- 30 -

カルボキシ変性メタクリルエステルコポリマーなどが例示される。

これらのうち特にポリスチレンまたはスチレン成分を50重量%以上含むスチレンコポリマーが好ましい。

ブレ中空重合体粒子(P)は、上記(a1)、(b1)および(c1)で表わされる単量体および場合によりさらに(d1)で表わされる単量体からなる単量体混合物(m-1)100重量部に對し上記異種ポリマー(S)1~100重量部、好ましくは2~50重量部、さらに好ましくは5~20重量部を使用し、これらを水性媒体中で重合に付すことによって製造される。

異種ポリマーの使用量が1重量部未満であると内孔を形成する効果が小さく、異種ポリマーが100重量部を超えるとかえって、内孔の形成が抑制される傾向を示すので好ましくない。

しかして、ブレ中空重合体粒子(P)の特に好ましい製造法は、ブレ中空重合体粒子(P)の前記製造方法の範囲内において、単量体混合物

(m-1)として、単量体(a1)、(b1)、(c1)および(d1)の合計に基づいて、単量体(a1)1~80重量%、単量体(b1)および(c1)から選ばれる親水性モノマー20~99重量%および単量体(b1)、(c1)および(d1)から選ばれる共重合可能な他のモノマー0~70重量%からなる単量体混合物を使用する方法である。

単量体(b1)および(c1)から選ばれる上記親水性のモノマーとしては、例えばビニルピリジン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、酢酸ビニル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシブ

- 31 -

ロビルメタクリレートなどを挙げることができる。

これらのうち、好ましく使用されるものはメタクリル酸などの不飽和カルボン酸、メタクリル酸メチル、ビニルピリジン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどである。これらの親水性のモノマーは水に対する溶解度が0.5重量%以上、特に1重量%以上であることが好ましい。

また、単量体(b1)、(c1)、(d1)から選ばれる上記共重合可能な他のモノマーとしては、特に制限されずに用いることができるが、上記例示の如き芳香族ビニル化合物、エチレン系不飽和カルボン酸アルキルエステル類、ビニルシアン類、脂肪族共役ジエン類が好ましく、特にスチレン、炭素数3以上のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル、炭素数2以上のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが好ましい。

上記単量体混合物(m-1)のさらに好ましい組成は、単量体(a1)(架橋モノマー)2~60重量%、単量体(b1)および(c1)から選

- 32 -

ばれる親水性モノマー40~98重量%および単量体(b1)、(c1)および(d1)から選ばれる共重合可能な他のモノマー0~70重量%である。

親水性モノマーの使用量が過小であると、異種ポリマー(S)の相分離が不十分であったり、あるいは異種ポリマーがポリマー粒子の表面に露出するなどして、内孔の形成が不確実となる傾向を示すので好ましくない。また、架橋性モノマーの使用量が過小であると、重合中の粒子の強度が不十分となって粒子全体が収縮してしまい、粒子内部の重合収縮による歪が不足して内孔が形成されなくなったり、あるいは内孔を有するポリマー粒子が形成されたとしても殻の強度が小さくなるなどの問題を生じ易くなる。

一方、架橋性モノマーの使用量が過大であると、異種ポリマーが、重合中に生成するポリマー粒子の外側に排斥される傾向が生じ、その結果得られるポリマー粒子が真球状とならず、凹凸のある塊状粒子となる問題を生じる。

- 33 -

- 34 -

ブレ中空重合体粒子(P)の製造法の好ましい実施態様を記載すれば以下のとおりである。この好ましい実施態様は、特開昭62-127336号の重合技術を基本とするものであり、(A)単量体混合物および必要により油性物質とを、異種ポリマー(種ポリマー)の微粒子に吸収させ、次いで該単量体混合物を重合させる方法あるいは(B)単量体混合物および必要により油性物質に異種ポリマーを溶解させて油性溶液を形成し、この油性溶液を水に微分散して水中油滴型エマルジョンを生成し、その後上記モノマー成分を重合させる方法である。上記のように、異種ポリマーとともに油性物質を存在させることにより、ポリマー粒子の内孔の径をコントロールすることが容易になる。

異種ポリマー(S)を上記(A)の方法によって粒子状態で用いる場合には、これが種(シード)ポリマー粒子として機能し、これに単量体混合物および油性物質が吸収されることから、当該異種ポリマーは単量体混合物および油性物質の吸収性

が良好であることが好ましい。そのために、異種ポリマーとしては分子量が小さいものを使用することが好ましく、例えば、その数平均分子量は20,000以下、好ましくは10,000以下、さらに好ましくは700~7,000である。なお、ここにおける数平均分子量は、異種ポリマーをその良溶媒に溶かし、得られた溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)、浸透圧分子量測定装置、蒸気圧低下法分子量測定装置などの通常の方法で測定して得られるものである。

異種ポリマーの数平均分子量が20,000より大きいと、種ポリマー粒子に吸収されないモノマーが多くなり、これが水性分散体中において種ポリマー粒子と別個に重合して内孔を有するポリマー粒子とならない微粒子が多量に生成し易くなるだけでなく、重合系が不安定となる問題が生ずる。

また、種ポリマー粒子として用いられる異種ポリマーの粒子径は、目的とするブレ中空重合体粒

- 35 -

子(P)の外径の0.3~0.8倍であることが好ましい。

このような種ポリマー粒子として用いられる異種ポリマーを製造する方法は特に制限されないが、例えば連鎖移動剤を比較的多量に使用した乳化重合あるいは懸濁重合などの製造方法を用いて製造することができる。

また、異種ポリマーを種ポリマー粒子として用いる場合には、この種ポリマー粒子にあらかじめ水に対する溶解度が10⁻³重量%以下の高親油性物質を吸収させておくことにより、種ポリマー粒子に対する単量体混合物および油性物質の吸収能力を増大させることができる。

このように種ポリマー粒子に高親油性物質を吸収させる手段を用いる場合には、異種ポリマーの数平均分子量は20,000を超えても好ましい結果を与える。

上記高親油性物質としては、例えば1-クロロドデカン、オクタノイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシドなどを

- 36 -

例示することができる。

これらの高親油性の物質を種ポリマー粒子に吸収させるには、例えば当該高親油性物質を微分散させた水性分散体を調製し、この分散体と種ポリマー粒子の水性分散体とを混合して前記高親油性物質と種ポリマー粒子とを接触させると良い。

種ポリマー粒子を用いた場合に得られる内孔を有するブレ中空重合体粒子(P)の粒子径は、種ポリマー粒子が重合性モノマーおよび油性物質を吸収して肥大化した粒子の粒子径とおおよそ一致する。このため、種ポリマー粒子の粒子径、単量体混合物および油性物質に対する種ポリマー粒子の相対的使用量などを調製することにより、生成する内孔を有するブレ中空粒子の粒子径をコントロールすることができる。

具体的には、内孔を有するブレ中空重合体粒子(P)の製造において、白色度および隠ぺい力の優れた0.1~0.6 μ mの粒子径のブレ中空重合体粒子を得るためには、種ポリマー粒子として0.06~0.40 μ mの粒子径のものをいれ

- 37 -

- 38 -

ば良い。

また、種ポリマー粒子を用いる他の利点は、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の小粒径の内孔を有するポリマー粒子を製造する場合に、小粒径のモノマー液滴を容易にそして安定に形成できる点にもある。

異種ポリマーを前記(B)の方法で使用する場合には、異種ポリマーの分子量は特に制限されず、数平均分子量が20,000以上のものを好ましく使用することができる。

この製造方法(B)においては、必要に応じて油性物質を用いることができる。かかる油性物質としては、水に対する溶解度が0.2重量%以下の親油性のものであれば特に制限されず、植物油、動物油、鉱物油、合成油いずれも使用することができる。

この製造方法(B)においては、油性物質を用いなくとも内孔を有するブレ中空重合体粒子を得ることができるが、油性物質を用い、そしてその使用量などを調節することにより内孔の径を確実にコントロールすることができる。

- 39 -

強度が不十分となって圧潰されやすいという問題を生ずる。

また、前記油性物質の概念には、既に述べた単量体(a1)、(b1)、(c1)および(d1)を含むことができる。この場合には、重合工程において、生成するポリマー粒子の内部に単量体が残った状態で重合を停止させることにより、この残余の単量体を油性物質として代用することができる。この場合、重合収率は97%以下、好ましくは95%以下に止める必要がある。このためには、少量の重合抑制剤を加えて重合する方法、重合途中で反応系の温度を下げる方法、あるいは重合途中で重合停止剤を加えて重合を停止させる方法などを採用することができる。

また、この製造方法(B)においては、油性物質を含むカプセル状ポリマー粒子あるいは上述のように油性物質を水と置換して得られる含水中空重合体粒子を水性分散体より分離して乾燥処理することにより、内部に空間を有するブレ中空重合体粒子が得られる。

- 41 -

前記油性物質としては、例えばラード油、オリブ油、ヤシ油、ヒマシ油、綿実油、灯油、ベンゼン、トルエン、キシレン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、二硫化炭素、四塩化炭素などを例示することができる。

また、油性物質としては、さらにオイゲノール、ゲラニオール、シクラメンアルデヒド、シトロネラール、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートなどの高沸点油も用いることができる。これらの高沸点油を用いると、コア中に香料、可塑剤などが含まれたカプセル状ポリマー粒子が得られる。

油性物質の使用量は、通常、単量体混合物100重量部に対して0~1,000重量部、好ましくは0~300重量部である。なお、架橋性モノマー材料として供給されるもののなかに通常含有される不活性溶剤類も、ここにおける油性物質として算入することができる。上記油性物質の使用量が過大であると相対的にモノマー成分が不足してポリマーの外殻の膜厚が薄くなり、カプセルの

- 40 -

上記した重合技術を用いて得られるブレ中空重合体粒子(P)は次の長所を有している。

(i) 製造工程が簡単であり、かつ生産性に優れる。

(ii) 製造コントロールが容易であり、目的とする外径、内径のブレ中空重合体粒子が得られる。

(iii) ブレ中空重合体粒子の水性分散体のpHは自由に選択できるので該ブレ中空重合体微粒子の表面に形成させる重合体のモノマーとして制限なく使用できる。

(iv) このブレ中空重合体粒子を本発明方法におけるブレ中空重合体粒子(P)として用いて、得られた本発明の中空ポリマー顔料は、一段と優れた隠ぺい性、光沢、接着性、塗膜強度を示す。

本発明によれば、上記の如き方法によって、平均粒子径が $0.05\sim 15\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.15\sim 10\mu\text{m}$ のブレ中空重合体粒子(P)を有利に製造することができる。

平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 未満である粒子は製造し難く、また製造できたとしても、中空を有さ

- 42 -

ないポリマー粒子を少なくとも一部含有するので好ましくない。一方、外径が $15\mu\text{m}$ を超えると粒子径分布がブロードになり、これをブレ中空重合体粒子(P)として用いて得られる本発明の中空ポリマー顔料は粒子径のそろったものとして得られず好ましくない。

ブレ中空重合体粒子(P)の外径に対する内径の比は好ましくは0.25~0.9倍である。0.25倍以上であると一段と優れた本発明の目的とする物性の中空重合体粒子が得られるので好ましく、一方、0.9倍を超えると、ブレ中空重合体粒子(P)の製造が困難になり、工業的生産としては、好ましくない。

また、ブレ中空重合体粒子(P)は、好ましくは80重量%以上の常温トルエン不溶分を有し、またガラス転移温度 T_g は 150°C 以上であるかまたは測定不能である。

本発明におけるブレ中空重合体粒子(P)は、上記した如く、重合単位(a)、(b)、(c)および場合により(d)からなる架橋重合体の組

成を有する。

本発明における好ましいブレ中空重合体粒子(P)は、前記した好ましい製造方法に従って、

(i) 重合単位(a)、(b)、(c)および(d)の合計に基づき、重合単位(b)、(c)から選ばれる親水性の重合単位を20~99重量%、重合単位(a)を1~80重量%および重合単位(b)、(c)、(d)から選ばれる共重合可能な他の重合単位を0~70重量%からなる架橋重合体、および

(ii) 上記共重合体とは異なる組成の重合体(S)、

(iii) 上記重合体(i)100重量部に対し、上記重合体(ii)1~100重量部の組成、

を有するものである。さらに好ましくは(i)成分が親水性の重合単位40~98重量%、重合単位(a)2~60重量%、および共重合可能な他の重合単位0~70重量%からなるものである。

(i)成分中の親水性の重合単位の種類については、特に限定するものでないが、好ましくは不飽

— 43 —

和カルボン酸および/またはそれ以外の親水性モノマーに由来する重合単位からなる。

(i)成分中の親水性の重合単位としては、さらに好ましくは不飽和カルボン酸および/またはそれ以外の親水性モノマーからなり、しかもその組成割合が不飽和カルボン酸に由来する重合単位1~70重量%とそれ以外の親水性モノマーに由来する重合単位30~99重量%からなるものである。

これらの好ましい、あるいはさらに好ましい(i)成分を有するブレ中空重合体粒子(P)を使用することによって、本発明によれば一段と優れた本発明の目的とする物性の中空ポリマー顔料を製造することができる。

本発明の中空重合体粒子(Q)は、前記したとおり、ブレ中空重合体粒子(P)を、単量体(m-2)すなわち単量体(b1)、(c1)および(d1)よりなる群から選ばれる少なくとも1種との混合物として、ブレ中空重合体粒子(P)と単量体(m-2)の合計100重量部あたり5重

— 44 —

量部以下の乳化剤および/または分散剤の存在下、水性媒体中でpHが7より小さい条件下で重合に付することにより製造できる。

単量体(m-2)として用いられる単量体(b1)、(c1)および(d1)としては、ブレ中空重合体粒子(P)について前記したのと同じものを使用することができる。単量体(b1)のうちで(m-2)成分として好ましいものは、例えば、スチレン、p-メチルスチレンの如き芳香族ビニル単量体；アクリロニトリルなどのビニルシアン化合物；フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル；酢酸ビニルなどの有機酸ビニル；アクリルアミドなどのアミド系単量体などである。特に好ましくはスチレンである。

単量体(b1)の使用量は(m-2)成分の合計に基づき、好ましくは0~99.5重量%、より好ましくは10~99.5重量%、特に好ましくは20~99.5重量%である。本発明の中空ポリマー顔料に与える光散乱性、光沢の点から好ましい。

— 45 —

— 46 —

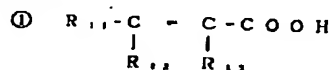
単量体(c1)のうちで(m-2)成分として、好ましいものは、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などの不飽和モノまたはジカルボン酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体；イタコン酸モノメチル、マレイン酸ジメチルなどのジカルボン酸モノまたはジエステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのエチレン系不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類；(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエチレン系不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類などである。特に好ましくは、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである。

単量体(c1)の使用量は(m-2)成分の合計に基づき、好ましくは0.5~100重量%、

より好ましくは0.5~90重量%、特に好ましくは0.5~80重量%である。

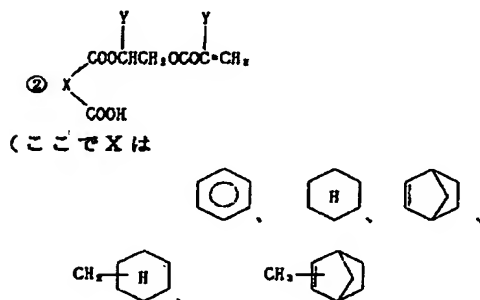
また単量体(c1)として、(メタ)アクリル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸を(m-2)成分の合計に基づき、好ましくは0.5~50重量%、より好ましくは1~40重量%、特に好ましくは2~30重量%を用いることが重合安定性が得られるので好ましい。

また、単量体(c1)の一部に代えてカルボキシル基1個あたりの不飽和カルボン酸モノマーの分子量が100以上の不飽和カルボン酸も使用することができる。これらの例を一般式にて以下に示す。この不飽和カルボン酸を使用すると、本発明の中空ポリマー顔料の強度、接着性が一段と改良される。

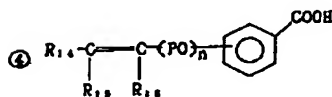
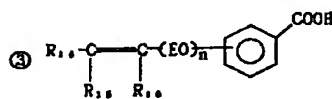


(ここでR₁₁、R₁₂、R₁₃はHまたは炭素数1~20のアルキル基である。)

- 47 -



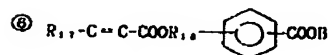
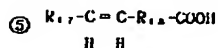
の如き芳香族または環状アルキル基であり、YはHまたはCH₃である。)



(上記2つの式において、R₁₄、R₁₅、R₁₆はHまたは炭素数1~12のアルキル基であり、EOはエチレンオキシド基であり、POは

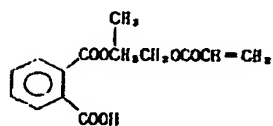
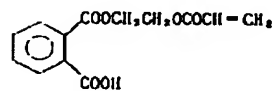
- 48 -

プロピレンオキシド基である。)

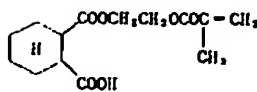


(上記2つの式において、R₁₇、R₁₈はHまたは炭素数1~20のアルキル基である。)

これら、高級カルボン酸モノマーの中では、下記式



および



が特に好ましい。

- 49 -

- 50 -

単量体(d1)のうちで(m-2)成分として特に好ましいものは1, 3-ブタジエンである。

単量体(d1)の使用量は(m-2)成分の合計に基づき、好ましくは0~80重量%、より好ましくは0~60重量%、特に好ましくは0~50重量%である。本発明の中空ポリマー顔料の強度、接着性、耐候・耐光・耐熱性のバランスの点から好ましい。

本発明の中空重合体粒子の製造に使用するモノマー混合物(m-2)の共重合体の計算による T_g は、好ましくは40~150℃である。粒子に強度や接着性、顔料結合性などが強く要求される際には40~100℃が特に好ましく、また光沢や光散乱性が強く要求される際には70~150℃が特に好ましい。

重合工程はブレ中空重合体粒子(P)とモノマー混合物(m-2)の合計重量100重量部あたり5重量部以下の乳化剤および/または分散剤の存在下、pHが7より小さい条件下、水媒体中で実施される。該ブレ中空重合体粒子(P)の表面

にモノマーまたはモノマー混合物(m-2)の重合体被膜を生成せしめて平均粒子径が0.15~20 μ mの範囲にある本発明の中空重合体粒子(Q)が形成される。

重合工程において、モノマーまたはモノマー混合物(m-2)の添加方法としては、ブレ中空重合体粒子(P)とモノマーまたはモノマー混合物(m-2)を攪拌混合し重合させる方法、モノマー混合物(m-2)をブレ中空重合体粒子(P)の存在する重合系へ連続的、あるいは分割的に供給し重合を行なわせるインクレメント重合法などがある。ブレ中空重合体粒子表面に重合性モノマーを効率的に、かつ安定に共重合させるには、インクレメント重合法が好ましい。

乳化剤および/または分散剤(懸濁保護剤)としては、アニオン型、ノニオン型、カチオン型、両性型のいずれを使用することもできる。

これらは1種もしくは2種以上併用することができる。

乳化剤としては、例えばロジン酸カリウム、ロ

- 51 -

ジン酸ナトリウムなどのロジン酸塩；オレイン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムなどの脂肪族のナトリウム、カリウム塩およびラウリル硫酸ナトリウムなどの脂肪族アルコールの硫酸エステル塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアシルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物塩などのアニオン型乳化剤；ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型などの非イオン型乳化剤が好ましい。中でも、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物塩、ポリエチレングリコールのアルキルフェニルエーテル型が好ましい。

カチオン型乳化剤としては、第4級アンモニウム塩型などがあるが、水性分散体をカチオン型とする場合に、単独または、ノニオンと併用して使

- 52 -

用される。

また分散剤としては、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールなどの親水性合成高分子物質；ゼラチン、水溶性澱粉などの天然親水性高分子物質；カルボキシメチルセルロースなどの親水性半合成高分子物質などを挙げるができる。

乳化剤および/または分散剤の使用量は5重量部以下、好ましくは2重量部以下、さらに好ましくは1重量部以下である。5重量部を超えると重合中の新粒子発生により、本発明の中空重合体粒子の生産効率が低下し、さらに隠ぺい性、光沢が低下するので好ましくない。

重合開始剤としては、例えばクメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドなどで代表される有機ハイドロパーオキシド類と含糖ピロリン酸処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸処方/スルホキシレート処

- 53 -

- 54 -

方の混合系処方などで代表される還元剤との組み合わせによるレドックス系の開始剤；さらに過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどを使用することができる。

好ましくは、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイドに、必要に応じて還元剤を組み合わせたものである。特に好ましくは過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩である。これらの重合開始剤はブレ中空重合体粒子表面にラジカルが集中しやすいため（ $m-2$ ）成分による被膜の生成が効率良く行なわれる。重合開始剤量はブレ中空重合体粒子（P）とモノマーまたはモノマー混合物（ $m-2$ ）の合計量に対して、好ましくは0.05～2重量部、さらに好ましくは0.05～0.8重量部である。この範囲で使用すると耐水性、耐アルカリ性に優れた本発明の中空重合体粒子が得られる。

— 55 —

られ好ましくない。

ブレ中空重合体粒子（P）として前述の特開昭62-127336号公報に開示された方法で得られた中空微粒子の水分散体を使用すると、そのpHが7以下であるため、該中空微粒子の表面に形成させる重合体のモノマーを制限なく使用でき、極めて好ましい。

かくして、本発明によれば、上記した如く、少なくとも二層の重合体層を有する中空重合体粒子であって、

(1) 平均粒子径が0.15～20 μ mの範囲にあり、

(2) 各粒子についての相当中空径対相当粒径の平均比が0.2～0.8の範囲にあり、

(3) トルエン不溶解部分の割合が20～90重量%であり、

(4) 180℃、10kgf/cm²の条件下のメルトフローレートが0.1～1g/minであり、

(5) 上記二層の重合体層の内層は下記式（a）、（b）、（c）および場合により（d）からなる

重合温度としては、通常5～95℃が良好であり、特に50～90℃が好ましい。

その他必要に応じて連鎖移動剤を併用することができる。

連鎖移動剤としては、例えばt-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-ヘキシルメルカプタンなどのメルカプタン類、四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン系化合物を挙げることができる。

本発明の乳化重合においては、重合系のpHにより、重合安定性および本発明の中空重合体粒子の粒子系分布、内径/外径比が少なからず左右される。pH7より小さい場合は、上記項目について良好であり、目的とする本発明の中空粒子が得られる。pHが7を超える場合では、モノマーまたはモノマー混合物（ $m-2$ ）に重合性不飽和カルボン酸を含まない時は上記項目について、同様に問題なく良好であるが、重合性不飽和カルボン酸を含む場合は、重合安定性が低下する傾向が見

— 56 —

架橋重合体からなり、そして

(6) 上記二層の重合体の外層は、上記式（b）、（c）、（d）よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体単位からなる非架橋重合体からなる

ことを特徴とする本発明の中空ポリマー顔料が提供される。

本発明の中空ポリマー顔料の平均粒子径は、上記のとおり、0.15～20 μ mの範囲にある。平均粒子径が0.15 μ m未満のものは、光散乱助剤として用いた時の隠ぺい性が劣り、20 μ mを超えるものは、重合安定性が悪く、また、重合中モノマー（ $m-2$ ）のみに由来する新粒子が発生し、目的とする隠ぺい性と光沢をはじめとする各種の物性のバランスがとれない。

本発明の中空ポリマー顔料の平均粒子径は、好ましくは0.2～2 μ mの範囲にある。

また、各粒子についての相当中空径対相当粒径の比の平均値は0.2～0.8の範囲にある。

この比が0.2未満である場合は、隠ぺい性が

— 57 —

— 58 —

かなり劣り好ましくなく、0.8を超えるものは、隠ぺい性と接着性、光沢、強度のバランスが劣り、好ましくない。

この比は、0.4~0.75の間にあるのが好ましい。相当中空径とは中空部分を球に換算した際の直径を意味し、同様に相当粒径とは粒子を球に換算した際の粒子直径を意味する。これらの比の平均値は例えばランダムに採用した粒子50個について行なわれる。

本発明の中空ポリマー顔料はトルエン不溶解部分の割合が20~90重量%であり、好ましくは20~80重量%である。また、メルトフローレートは0.1~1g/10min (180℃、10kgf/cm²)であり、好ましくは0.1~0.8g/10minである。

また、重合体の内層と外層の各組成については前記したとおりであり、これらの割合は好ましくは外層100重量部あたり内層5~2,000重量部であり、より好ましくは外層100重量部あたり内層10~1,000重量部である。

— 59 —

本発明で得られた中空ポリマー顔料の水性分散体を乾燥することによって粉末化することができる。粉末化は、一般に行なわれている水性分散体の粉末化法で粉末化できる。例えば130℃~180℃における噴霧乾燥、熱風雰囲気中での例えば50~70℃のトレイ乾燥、あるいは常温~70℃での流動床乾燥などである。乾燥前の水性分散体の固形分は、20%以上が好ましい。得られた本発明水性分散体の粉末の粒子径は、使用した水性分散体の粒子径とほぼ同等である。

このようにして得られた粉末は、このものが有機溶媒に不溶である場合は、有機溶媒系塗料にも使用することができる。

(ロ) 本発明の紙用塗料組成物に使用する成分について以下に説明する。

(1) 鉱物性無機顔料

クレー、タルク、サチン白、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。本発明での鉱物性無機顔料の使用量

また外層は好ましくは40~150℃のT_gを有し、内層のT_gは150℃以下には存在しない。

さらに、本発明の中空ポリマー顔料は、テトラヒドロフランに溶解する部分を有し、該部分について、テトラヒドロフラン溶液として高速液体クロマトグラフィーにより測定した分子量分布において、数平均分子量が700~20,000を有する成分をテトラヒドロフランに溶解した部分の合計に基づき1~80重量%で含有するものが好ましい。

本発明の中空ポリマー顔料は、上記製造方法によれば、水性分散体として製造される。

本発明の中空ポリマー顔料の水性分散体の固形分としては制限はないが、各用途に配合物の固形分から見て、通常10~65%であることが好ましい。

なお、本発明の中空ポリマー顔料の水性分散体のポリマー粒子が孔を有していることは、例えば透過型電子顕微鏡によりあるいは比重を測定することによって確認できる。

— 60 —

は全顔料100重量部のうち50~99重量部であり、好ましくは70~97重量部である。なお、不透明度、白色度を高めるために、二酸化チタンを1~10重量部使用するのが好ましい。これらの鉱物性無機顔料の種類やその使用割合は特に限らないが、紙用塗工液組成物の固形分を高めた時の流動性を良好にする目的においては、重質炭酸カルシウムを顔料全体に対して15重量%以上含有することが好ましい。

(11) 非中空のポリマー顔料

中空ポリマー顔料と同時に、非中空のポリマー顔料が0~40重量% (全顔料に対して) 併用できる。このポリマー顔料は、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、これらのカルボキシ変性物、これらの共重合体、これらの架橋ポリマー、あるいは、ガラス転移温度が60℃以上のポリマー微粒子である。これらの製造方法には、特公昭47-25862 (US 4075134)、特公昭51-125147 (US 3968319)、特公昭53-7964 (US 38733

45) などが知られている。全顔料中、中空および非中空のポリマー顔料の使用量は1~50重量%、好ましくは3~30重量%である。使用量が1重量%未満では、白色顔料としての効果が得られず、50重量%を超えると、印刷適性や塗工紙強度が劣る。ポリマー顔料1~50重量部中、非中空のポリマー顔料は0~25重量部、好ましくは中空ポリマー顔料と等重量以下である。

(iii) 顔料結合剤

本発明に使用する顔料結合剤としては、通常の紙用塗工液に使用される結合剤であれば特に制限されずに使用することができる。顔料結合剤としては、例えば澱粉、変性澱粉、カゼインなどの天然結合剤、スチレン-ブタジエン系共重合体ラテックス、カルボキシ変性スチレン-ブタジエン系共重合体ラテックス、ポリ醋酸ビニルエマルジョン、アクリル樹脂エマルジョン、ポリクロロブレンラテックス、ポリビニルアルコールなどの合成結合剤が挙げられ、これらは単独または二種以上混合して使用することができる。これらの顔料結

合剤のうち、スチレン-ブタジエン系共重合体ラテックスやカルボキシ変性スチレン-ブタジエン系共重合体ラテックスを、単独または澱粉、カゼインなどの天然結合剤と併用することが好ましい。

顔料結合剤の使用量は、顔料100重量部に対して3~30重量部使用される。使用量が3重量部未満であると、結合剤としての効果が得られず、一方使用量が30重量部を超えると、塗工液組成物の粘度が上昇して塗工作業性が劣る。

(iv) 塗工方法

本発明の上記各成分は常法により混合して調製され、通常の塗工方法、例えばエアナイフコーター、ブレードコーター、ロールコーターなどの方法で紙基質に塗工される。

(ハ) 本発明の一般用塗料組成物に使用する成分について以下に説明する。

(1) 顔料結合剤

水性塗料用組成物のバインダーとなるものであれば特に限定せずに使用することができ、ビニル系樹脂エマルジョン、ビニル系水溶性樹脂、ビニ

- 63 -

ル系樹脂ディスパージョン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース類、澱粉、カゼインなどが用いられる。これらのうちで、アクリル系、アクリル-スチレン系の樹脂エマルジョンを使用することが耐候性、塗膜強度の点で好ましく、またそのトルエン不溶解分が30%以上、 T_g が-50℃以上40℃未満であることが好ましい。トルエン不溶解分が30%未満では耐溶剤性、耐久性が劣り、 T_g が-50℃未満では汚れ付着性、塗膜強度が、 T_g が40℃以上では造膜性、塗膜の低温特性、温度依存性がそれぞれ劣るものとなるので好ましくない。これらの造膜性バインダーの使用量は5~97重量部で、好ましくは10~95重量部、より好ましくは30~90重量部である。5重量部未満ではバインダー力が不足し、成膜が困難となり、97重量部を超えると隠ぺい性の劣る塗膜となる。

(ii) 無機充てん剤

本発明で用いられる無機充てん剤としては、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、寒水

- 64 -

クレー、胡粉、カオリン質クレー、セリサイト、ベントナイト、酸性白土、沈降性硫酸バリウム、リトポン、タルク、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、けい酸カルシウム、石こう、消石灰、カーボンブラック、ケイ酸土、コロイダルシリカ、アスベスト、グラファイト、ガラス繊維、繊維粉、ドロマイト、ゼオライト、亜鉛華、酸化チタンなどが挙げられる。これら無機充てん剤の使用量は0~700重量部、好ましくは0~600重量部、より好ましくは0~500重量部である。これらの使用量が700重量部を超える場合は塗料として成膜が不十分なものとなり、塗膜の諸物性が劣る。

また、本発明の水性塗料用組成物には、隠ぺい性を高めるために隠ぺい剤として内孔を有する中空ポリマー顔料と酸化チタンを併用することが好ましい。その好ましい比率は、中空ポリマー顔料/酸化チタン=1/100~100/0、さらに好ましくは中空ポリマー顔料/酸化チタン=3/100~100/5、特に好ましくは5/100

- 65 -

- 66 -

～100/10である。これによって隠ぺい性、耐候性、耐水、耐アルカリ性などの塗膜物性の好ましいバランスが得られる。

(11) そ の 他

さらに、本発明の組成物にはその他の塗料用添加物を配合することができる。その他の塗料用添加物としては、カルビトール、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、カルビトールアセテート、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、テキサノールCS-12（チッソ製）、ヘキシレングリコール、ジブチルグリコールフタレート、ジイソプロピルコハク酸エステル、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなどのフタル酸エステル類、コハク酸デシルなどのフタル酸エステル類、コハク酸デシルなどの脂肪酸二塩基酸エステル類、エチレングリコールベンゾエートなどのグリコールエステル類、塩素化パラフィン類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類などの各種可塑剤や造膜助剤；各種界面活

— 67 —

100SX)を用いた電子顕微鏡写真より測定した。

(2) MFT（最低成膜温度）：

熱勾配式造膜温度測定装置（理化学工業製）を用いて測定した。

(3) 数平均分子量：

（試料調製）

① 水性分散体状ポリマー粒子をイオン交換樹脂（オルガノ製アンバーライトIR120）にて処理し、pHを約2に調整する。

② ポリマー固形分100mgに対してテトラヒドロフラン30mlの比率で加え、24時間室温にて静置し、ポリマーを溶解させる。

③ プレフィルター（日本ミリポア工業製AP25-1000）およびマイクロフィルター（富士フィルム製マイクロフィルターFR-100）を用いて不溶分を除去し、さらにテトラヒドロフランにて3倍に希釈したものを試料として用いた。

（測定条件）

① 測定機器：東洋ソーダ製高速液体クロマト

特開平 2-140271(18)

性剤類；ヘキサメタリン酸、トリポリリン酸などの縮合リン酸の塩類、ポリカルボン酸の塩類などの無機充てん剤の分散剤；ミネラルターペンなどの乾燥調節剤；グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの凍結安定化剤；高級アルコール、ポリエーテル、シリコンなどの消泡剤；各種増粘剤；各種防腐剤などが挙げられる。これは必要に応じて適宜添加することができる。

本発明においては、以上に述べた中空ポリマー顔料、顔料結合剤、無機充てん剤、必要に応じてその他の添加剤を適宜加えて水性塗料用組成物を調製するが、この際、水酸化ナトリウムやアンモニアなどのpH調整剤を用いて配合物のpHを7以上にすることが好ましい。pH7以下では、配合物の分散安定性が劣り、好ましくない。

下記の（中空）重合体粒子の物理的性質は以下に示す方法で測定した。

〔（重合体粒子の物理的性質の測定法）〕

(1) 粒子径および内孔径の測定：

透過型電子顕微鏡（日本電子工業製JEM-

— 68 —

グラフHLC-802A、

② カラム：東洋ソーダ製TSKゲルG6000S-G6000S-G5000HS-G4000HS-G4000HS（*順不同）、

③ 流動溶媒：テトラヒドロフラン、

④ 流量：1.0ml/分、

⑤ 圧力：84kg/cm²、

以上の条件でポリスチレン換算の数平均分子量を測定した。

(4) トルエン不溶解分の測定：

（手順）

① ラテックスをガラス板上で乾燥させる。

② 100ml三角フラスコに乾燥したポリマーを約0.15g取り、精秤する。（Ag）

③ 溶剤（トルエン）50mlをオートビュレットで加え、60℃で30分間振とうする。

④ 東洋濾紙No.2（JIS P-3801 2種）にて濾過し、その濾液を超速心分離機（日立製55P-2）にて23,000rpmにて1時間処理する（*この際、トルエンに溶解していないポリ

— 69 —

—764—

— 70 —

マーは沈澱し、トルエンに溶解したポリマーは透明な上澄み中に存在している。)。

⑤ 上澄み 10 ml をホールビペットを用いて採取し、あらかじめ精秤したアルミ皿 (B g) に注ぐ。

⑥ ホットプレートにて溶剤を蒸発乾燥させ、冷却後にポリマー分をアルミ皿ごと精秤する。(C g)

⑦ 次式から、溶剤不溶解分を算出する。

$$\text{トルエン不溶解分 (\%)} = 100 - \frac{(C-B) \times 5 \times 100}{A}$$

(5) MFR (Melt Flow Rate) :

(試料調製)

水性分散体状ポリマー粒子をガラス板上で乾燥粉末化させて試料とした。

(測定条件)

JIS K-7210 に従って行なった。

① 測定機器 : 宝工業精製メルトインデクサ

② 温度 : 180℃

③ 荷重 : 10 kg f

- 71 -

水 200 部にラウリル硫酸ナトリウム 0.2 部および過硫酸カリウム 0.7 部を溶かした水溶液に異種ポリマー S-5 を固形分で 2 部加え、攪拌しながら 75℃ に昇温し、スチレン 85 部、メタクリル酸メチル 7 部、アクリル酸 8 部およびトードデシルメルカプタン 7 部を 5 時間にわたり連続的に添加して重合を行ない、添加終了後 85℃ に昇温して 2 時間熟成を行なった。得られたポリマー粒子は平均粒子径 2 μm、GPC によるポリスチレン換算の数平均分子量 6,500 であった。これを S-8 とする。

以下余白

〔実施例〕

次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、これにより本発明が制限されるものではない。なお、以下の記載において「%」および「部」は、重量%および重量部を表わす。

(1) 異種ポリマー (S) の製造 :

スチレン 80 部、メタクリル酸メチル 17 部、メタクリル酸 3 部およびトードデシルメルカプタン 7 部を、水 200 部にラウリル硫酸ナトリウム 0.5 部および過硫酸カリウム 1.0 部を溶かした水溶液に入れ、攪拌しながら 70℃ で 4 時間重合してポリマー粒子を得た。このポリマー粒子は平均粒子径 0.2 μm、GPC によるポリスチレン換算の数平均分子量 6,000 であった。これを S-1 とする。

異種ポリマー (S-2~7) の製造 :

第 1 表のモノマー組成で重合した以外は S-1 と同じ条件で重合を行ない、S-2~7 の異種ポリマーを得た。

異種ポリマー (S-8) の製造 :

第 1 表 異種ポリマー (S) の製造条件と結果

サンプル番号	モノマー組成 (部)	粒子径 (μm)	数平均分子量
S-1	ST/MMA/MAA=80/17/3	0.20	6,000
S-2	ST/MAA=95/5	0.20	5,000
S-3	ST=100 (ポリスチレン)	0.25	20,000
S-4	ST/AA=95/5	0.04	3,000
S-5	ST/MMA/AA=85/7/8	0.55	6,000
S-6	ST/2-EHA/MAA=80/18/2	0.40	5,500
S-7	ST/MMA/AA=85/7/8	0.21	7,000
S-8	ST/MMA/AA=85/7/8	2	6,500

- 73 -

- 74 -

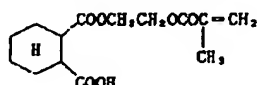
ルエーテル

(2) プレ中空重合体粒子(P)の製造:

異種ポリマー(S-1)の水性分散体を種ポリマー粒子として用い、このポリマー粒子を固形分で10部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.1部、ラウリル硫酸ナトリウム0.3部および過硫酸カリウム0.5部と水390部を反応容器に仕込んだ。これにメタクリル酸メチル75部、ジビニルベンゼン(純品換算以下同様)11.6部、エチルビニルベンゼン8.4部およびアクリル酸5部の混合物を加えて30℃で1時間攪拌したところ、上記物質は種ポリマー粒子にほぼ完全に吸収された。これを70℃で5時間攪拌しながら重合したところ、重合比率99%で水を粒子内部に含むカプセル粒子の分散液が得られた。この分散液を乾燥し、透過型電子顕微鏡で観察したところ、このポリマー粒子は、中央部が透けている完全な球形の中空ポリマー粒子であった。この中空粒子は外径が0.40μm、内径が0.30μmであった。これをP-1とした。

なお、上記第1表および以下の表中における略号の意味は下記のとおりである。

DVB	ジビニルベンゼン
EDMA	エチレングリコールジメタクリレート
ST	スチレン
AN	アクリロニトリル
BD	ブタジエン
AA	アクリル酸
MAA	メタクリル酸
EA	アクリル酸エチル
BA	アクリル酸ブチル
2EHA	アクリル酸2-エチルヘキシル
MMA	メタクリル酸メチル
2HEMA	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル
アクリエステルHH	



DBS	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
POENPE	ポリオキシエチレンノニルフェニル

- 75 -

このようにして得たプレ中空重合体粒子(P)を以後に述べる本発明の中空重合体粒子(Q)の製造におけるシードとして用いた。

プレ中空重合体粒子(P-2~6、8、9、11、13)の製造:

異種ポリマー(S)として第2表に記載のサンプル番号および使用量を用い、かつ、第2表に記載のモノマー組成(m-1)からなるモノマー混合物100重量部を用い、乳化剤量を調節したほかは、P-1と同様な方法で重合を行ない、P-2~6、8、9、11、13を得た。ただし、P-5、6は、それぞれの異種ポリマーS-2の12部および13部に前者はトルエン10部、後者はジブチルフタレート15部を吸収させたのちに重合したものである。重合結果は第2表に示した。プレ中空重合体粒子(P-7)の製造:

異種ポリマー(S-8)の水性分散体を、固形分として2部、ポリビニルアルコール(ゴーセノールGH20、日本合成化学製)5部、重合開始剤として3,5,5-トリメチルヘキサノイル

- 76 -

パーオキサイド(パーロイル355、日本油脂製)2部と水500部を反応容器に仕込んだ。これに4-ビニルピリジン50部、ジビニルベンゼン1.1部、エチルビニルベンゼン0.8部、スチレン28部、ブチルアクリレート20部およびトルエン100部の混合物を加えて40℃で2時間攪拌して上記モノマーおよび溶剤を種ポリマー粒子に吸収させたのち、70℃で15時間攪拌しながら、重合したところ、重合収率98%でトルエンを含有するカプセル粒子の分散液が得られた。重合結果は第2表に示した。

プレ中空重合体粒子P10、12の製造:

P-7の製造方法のモノマー組成および油性物質トルエンの使用量を第1表に示したものにかえたほかはP-7と同様な方法で重合を行ない、P-10、12を得た。

以下余白

- 77 -

- 766 -

- 78 -

第 2 表 プレ中空重合体 (P) の製造条件と結果

処	P - 1	P - 2	P - 3	P - 4	P - 5	P - 6	P - 7
異種ポリマーの%	S - 1	S - 2	S - 2	S - 3	S - 2	S - 2	S - 8
阿上の使用量 (部)	10	10	8	13	12	13	2
モノマー組成 (m-1)							
(al) DVB (純品換算)	11.6	11.6	23.2	23.2	17.4	17.4	1.2
EDMA							
(bl) ST			5	5			28
ビニルピリジン							50
エチルビニルベンゼン	8.4	8.4	16.8	16.8	12.6	12.6	0.8
(cl) AA	5		5	5			
MAA		5			5	5	
BA							20
MMA	75	75	50	50	65	65	
アクリエステルHH							
油性物質の種類	-	-			トルエン	ジブチルフタレート	トルエン
油性物質の使用量 (部)	-	-			10	15	100
重合後の粒子の状態	含水カブセル 粒子	含水カブセル 粒子	含水カブセル 粒子	含水カブセル 粒子	含水カブセル 粒子	含水カブセル 粒子	含水カブセル 粒子
乾燥後の粒子の内径/外径の比 (μm)	0.30/0.40	0.30/0.40	0.30/0.40	0.30/0.40	0.30/0.40	0.30/0.40	8/18

第 2 表 (つづき)

No	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P'-1	P'-2
異種ポリマーの比	S-4	S-7	S-7	S-6	S-8	S-5		
同上の使用量 (部)	10	9	5	20	2	50	-	
モノマー組成 (m-1)								
(a) DVB (純品換算)	11.6	11.6	26.1	5.8	5.8	11.6		
EDMA			25					
(b) ST							42	79
ビニルピリジン					40			
エチルビニルベンゼン	8.4	8.4		18.9	4.2	8.4		
(c) AA	5	5				5	3	1
MAA			5				10	
EA							20	
BA					50		45	
MMA	75	75	70	53		75		
アクリエスチルHH				2				
油性物質の種類	-	-	トルエン	-	トルエン	-		
油性物質の使用量 (部)	-	-	400	-	130	-		
重合後の粒子の性状	含水カプセル 粒子	含水カプセル 粒子	含油カプセル 粒子	含水カプセル 粒子	含油カプセル 粒子	含水カプセル 粒子		
乾燥後の粒子の内径/外径の比 (μm)	0.05/0.08	0.80/0.40	0.80/0.90	0.95/0.80	6/18	0.08/0.70	0/0.40	0/4

中空重合体粒子(Q)の製造:

Q - 1

前記の方法で準備された中空粒子水性分散体P-1を固形分で20部シード粒子に使用し、水127部、過硫酸カリウム0.7部を2ℓの反応容器に入れ、窒素雰囲気下で温度を85℃に上昇させ、次のモノマーエマルジョンを3時間にわたり連続滴下した。

モノマーエマルジョン:

水	40部
アクリル酸ブチル	5部
メタクリル酸メチル	89部
メタクリル酸	5部
N-メチロールメタクリルアミド	1部

および

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.3部
--------------------	------

滴下終了後2時間その温度に保ち、その後冷却した。得られた分散体には凝固物はなかった。分散体の粒子径をナノサイザー(コールター社、N

4モデル)で測定したところ、0.63μmであった。これをQ-1とした。得られた分散体を乾燥し、透過型電子顕微鏡で観察したところ、ブレ中空重合体粒子表面にポリマー層がコートされていた。この中空粒子は外径が0.63μm、内径が0.30μmであった。また、新粒子の発生はなく、すべての粒子が中空を有していた。製造条件と結果を第3表に示す。

Q-2、3、6、Q'-1~5

Q-1の製造において、一部の条件を第3表のQ-2、3、6およびQ'-1~5の欄に記載の条件に変えたほかはQ-1と全く同様に重合した。なお、Q'は本発明の範囲外の製造例である。

Q - 4

100ℓのステンレス製耐圧容器に水150部、過硫酸カリウム1.0部、亜硫酸水素ナトリウム0.4部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(EO=30モル)0.1部、およびシード粒子として前記P-3を固形分換算で40部

- 81 -

を仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下、70℃に昇温し、以下のモノマー混合物を12時間にわたり連続的に滴下した。

モノマー混合物:

スチレン	75部
1,3-ブタジエン	15部
メタクリル酸	5部

および

アクリエステルHH	5部
-----------	----

さらにモノマー添加終了後、5時間80℃において熟成を行ない、その後冷却した。得られた分散体には凝固物はなかった。分散体の粒子径は0.55μm、乾燥後のポリマー粒子の外径は0.54μm、内径0.30μmの中空粒子であり、新粒子の発生はなかった。これをQ-4とした。

Q-5、7および8

Q-4の製造において、一部の条件を第3表のQ-5、7、8の欄に記載の条件に変えたほかは、Q-4と全く同様に重合した。

- 82 -

Q - 9

中空粒子水性分散体P-9をシード粒子に使用し、固形分で500部、水1400部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.7部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(EO=30モル)0.1部を2ℓの反応容器に入れた。これにアクリル酸-n-ブチル5部、メタクリル酸メチル89部、メタクリル酸6部の混合物を加えて、40℃で1時間攪拌し、上記モノマー混合物をシード中空ポリマー粒子にほぼ完全に吸収させた。これにベンゾイルパーオキサイド1.0部、亜硫酸水素ナトリウム0.5部を添加し、70℃に昇温し、5時間重合し、その後冷却した。得られた分散体には凝固物はなく、乾燥後のポリマー粒子の外径は0.41μm、内径は0.30μmの中空粒子であり、新粒子の発生はなかった。これをQ-9とした。

Q'-6および7.

Q-1のブレ中空重合体粒子(P)分散体のかわりに下記に示す通常のポリマー粒子分散体を使

- 83 -

- 84 -

用したものであり、得られたポリマー粒子の粒子径は $0.64\mu\text{m}$ で内孔はなかった。これをQ'-6とする。

シードのポリマー粒子分散体P'-1；

通常の乳化重合で製造された水性分散体。粒子径 $0.40\mu\text{m}$ 、pH7.2、固形分40%、組成は、アクリル酸ブチル/メタクリル酸メチル/スチレン/アクリル酸=45/10/42/3で、内孔は存在しない。

上記方法のシードのポリマー粒子の種類および使用量を第3表と下記のものに変えたものをQ'-7とした。

シードのポリマー粒子分散体P'-2；

通常の懸濁重合で製造された水性分散体。粒子径 $4\mu\text{m}$ 、pH7.8、固形分45%。組成は、アクリル酸エチル/スチレン/アクリル酸=20/79/1で、内孔は存在しない。

市販のポリマー微粒子(Rohm & Hass社製OP-84)をP'-3、および旭化成社製プラスチックビグメントAK8801をP'-4とした。

Q'-8

中空粒子水性分散体P'-3をシード粒子に使用し、固形分で200部、水460部、過硫酸カリウム0.5部を2ℓの反応容器に入れ、窒素雰囲気下で温度を85℃に上昇させ、次のモノマーエマルジョンを3時間にわたり連続滴下して重合させた。

モノマーエマルジョン；

水	40部
スチレン	95部
メタクリル酸メチル	5部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.3部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.1部

滴下終了後2時間その温度を保ち、その後冷却した。乾燥後のポリマー粒子の外径は $0.62\mu\text{m}$ 、内径 $0.30\mu\text{m}$ の中空粒子であり、新粒子の発生はなかった。

異種ポリマー(S)のモノマー組成、ブレ中空

- 85 -

重合体粒子(P)のモノマー組成(m-1)および中空重合体粒子(Q)のモノマー組成(m-2)と、(m-2)100部に対して使用されるブレ中空重合体粒子(P)および異種ポリマー(S)の量から、特許請求の範囲に規定する重合単位(a)、(b)、(c)、(d)の%を計算して求め第3表に記載した。またそれぞれの粒子の物性を第4表に記載した。

以下 余 白

- 86 -

第 3 表 中空重合体粒子 (Q) の製造条件と結果

重合体施	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-5	Q-6
ブレ中空重合体の施	P-1	P-11	P-2	P-3	P-4	P-10
ブレ中空重合体の使用量 (部)	20	40	40	40	60	60
モノマー組成 (m-2)						
(b1) AN					20	
ST		96	60	75	55	
ビニルピリジン						
アクリルアミド						
N-メチロールアクリルアミド	1					
塩化ビニル						
フッ化ビニリデン						
酢酸ビニル						25
(c1) AA			5			
MAA	5	3	30	5	3	20
EA						
BA	5		5			5
2EHA						
MMA	89				7	50
2HEMA						
アクリエステルHH		1		5		
(d1) BD				15	15	
(乳化剤) DBS	0.3	0.7	0.4	0.5	-	1.5
POENPE	-	0.5	0.1	0.1	0.5	0.3
乳化重合時のpH	2.3	2.5	2.4	2.2	2.3	2.4
重合安定性	○	○	○	○	○	○
新粒子発生の有無	無	無	無	無	無	無
粒子 (Q) の重合単位						
成分 (a) %	1.8	6.2	3.0	6.1	7.7	8.9
成分 (b) %	3.3	76.9	47.5	61.4	58.4	17.2
成分 (c) %	94.9	16.9	49.5	21.8	24.5	73.9
成分 (d) %	-	-	-	10.7	9.4	-

第 3 表 (つづき)

重合体 No.	Q-7	Q-8	Q-9	Q'-1	Q'-2	Q'-3
ブレ中空重合体の No.	P-5	P-6	P-9	P-13	P-7	P-8
ブレ中空重合体の使用量 (部)	60	60	500	50	60	60
モノマー組成 (m-2)						
(b1) AN				10		
ST				55	55	
ビニルピリジン						
アクリルアミド						
N-メチロールアクリルアミド						
塩化ビニル	57					
フッ化ビニリデン		10				
酢酸ビニル						
(c1) AA		10		10		8
MAA			6		5	
EA				5		
BA		30	5	10		
2EHA						
MMA		50	89		40	90
2HEMA	3			10		2
アクリエステルHH	40					
(d1) BD						
(乳化剤) DBS	0.3	0.3	0.7	0.6	0.5	0.5
POENPE	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1
乳化重合時の pH	2.0	2.0	1.9	2.3	2.1	2.2
重合安定性	O	O	O	O	Δ	Δ
新粒子発生の有無	無	無	無	無	少しあり	有
粒子 (Q) の重合単位						
成分 (a) %	5.8	5.8	8.9	2.6	0.4	4.0
成分 (b) %	43.7	14.5	12.3	54.6	64.0	6.1
成分 (c) %	50.5	79.7	78.8	42.8	35.6	89.9
成分 (d) %	-					

第 3 表 (つづき)

重合体組成	Q' - 4	Q' - 5	Q' - 6	Q' - 7	Q' - 8
ブレ中空重合体の組成	P - 10	P - 12	P' - 1	P' - 2	P' - 3
ブレ中空重合体の使用量(部)	2500	40	20	200	200
モノマー組成(m-2)					
(b1) AN					
ST					95
ビニルピリジン	80				
アクリルアミド					
N-メチロールアクリルアミド			1	1	
塩化ビニル					
フッ化ビニリデン					
酢酸ビニル					
(c1) AA	4	3			
MAA	4	2	5	5	
EA	12				
BA			5	5	
2EHA		15			
MMA		80	89	89	5
HEMA					
アクリエステルHH					
(d1) BD					
(乳化剤) DBS	4.5	1.0	0.3	0.3	0.3
POENPE	2.0	0.5	0.2	0.2	0.1
乳化重合時のpH	2.4	2.5	3.4	4.2	7.8
重合安定性	○	△～×	○～△	△	△
新粒子発生の有無	有	有	無	無	無
粒子(Q)の重合単位					
成分(a) %	22.9	1.6	-	-	
成分(b) %	7.0	12.9	7.8	53.0	
成分(c) %	70.1	85.5	92.2	47.0	
成分(d) %			-	-	

第 4 表 中空重合体粒子 (Q) の物性と塗膜物性

本発明の中空重合体粒子版	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-5	Q-6	Q-7	Q-8	Q-9
表面コート層の計算Tg (°C)	97	105	110	48	52	87	42	90	90
M F T (°C)	>80	>80	>80	55	59	>80	45	>80	>80
粒子径 (μm)	0.63	0.90	0.59	0.55	0.50	1.02	0.58	0.52	0.41
乾燥後の内径 (μm)	0.30	0.25	0.30	0.30	0.30	0.81	0.30	0.30	0.30
外径 (μm)	0.63	0.90	0.54	0.54	0.50	1.02	0.50	0.50	0.41
内径 / 外径 (比)	0.48	0.28	0.56	0.56	0.60	0.79	0.60	0.60	0.73
トルエン不溶解分 (%)	26	30	42	38	23	35	30	25	76
M F R	0.73	0.31	0.26	0.43	0.25	0.28	0.64	0.31	0.12

第 4 表 (つづき)

本発明の範囲外の重合体粒子	Q' - 1	Q' - 2	Q' - 3	Q' - 4	Q' - 5	Q' - 6	Q' - 7	Q' - 8	P' - 1	P' - 3	P' - 4
表面コート層の計算T _g (°C)	70	105	105	83	65	97	97	100	-	-	-
M F T (°C)	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80
粒子径 (μm)	1.1	22	0.09	0.91	27	0.64	4.7	0.62	0.40	0.55	0.51
乾燥後の内径 (μm)	0.08	9	0.05	0.81	6	0	0	0.30	0.30	0.30	0
外径 (μm)	1.0	22	0.09	0.91	27	0.64	4.7	0.62	0.40	0.55	0.51
内径 / 外径 (比)	0.08	0.41	0.56	0.89	0.22	0	0	0.48	0.75	0.55	0
トルエン不溶解分 (%)	27	34	31	97	30	23	26	6.8	99.5	3.5	14
M F R	0.56	0.38	0.33	0.004	0.74	0.87	0.98	1.7	0	1.5	1.3

第 6 表

成 分	配合量 (部)
クレー (ミネラルケミカルフィ リップス社製: UW-90)	90 *1)
白 色 顔 料	10 *1)
ポリアクリル酸系分散剤 (東亜合成化学工業株: アロン T-40)	0.12
分散剤 (ヘキサメタリン酸ナト リウム)	0.03
カルボキシ変性スチレン-ブタ ジエン共重合体ラテックス (日本合成ゴム株 #0804)	13
塩基 (NH ₄ OH)	0.1

*1) 比較例 13 のみ白色顔料なし、
クレー 100 部使用

以上の実施例 1~9 および比較例 1~13 で得
た塗工液を中質原紙の片面に塗布し、ただちに熱
風乾燥機に入れ、150℃で30秒間乾燥させ、
その後50℃、100kg/cm²の条件で2回スーパ
ーカレンダー掛けしたのち、恒温室(20℃、6
5%RH)中に放置した。このようにして得た塗

実施例 1~9、比較例 1~13

第 5 表に示すように白色顔料を用い、第 6 表に
示す組成のグラビア印刷用塗工液 (固形分 62%)
を得た。

第 5 表

	白 色 顔 料	顔料の分類
実施例 1	Q - 1	本発明の中空重合体 粒子 (Q)
" 2	Q - 2	
" 3	Q - 3	
" 4	Q - 4	
" 5	Q - 5	
" 6	Q - 6	
" 7	Q - 7	
" 8	Q - 8	
" 9	Q - 9	
比較例 1	Q' - 1	本発明の範囲外の 中空重合体粒子
" 2	Q' - 2	
" 3	Q' - 3	
" 4	Q' - 4	
" 5	Q' - 5	
" 6	Q' - 6	
" 7	P' - 3	
" 8	(R&H (P-84)	
" 9	Q' - 7	
" 10	P' - 4	市販中空重合体粒子
" 11	(旭化成株 L-8801)	
" 12	アタカーゼ型酸化チタン (石原産業: A220)	非中空重合体粒子
" 13	なし *1)	
" 18	なし *1)	無機白色顔料

- 93 -

工紙の物性を第 7 表に示す。なお塗工紙の各物性
の測定方法としては、以下に示すものを用いた。

(1) ドライピック: RI と印刷機を使用し、タ
ック No. 8 のインキで数回重ね塗りを行ない、印刷
面のピックアップ状態を肉眼で判定し、5 点法で評
価する。数値の大きい方が良好である。

(2) ウェットピック: RI 印刷機でモルトンロ
ールを用い、湿し水を与えて印刷した時の印刷面
のピックアップ状態を肉眼で判定し、5 点法で評価
する。数値の大きい方が良好である。

(3) 白紙光沢: 村上式光沢計 (75° - 75°)
を使用して測定。数値の大きい方が良好である。

(4) 印刷光沢: RI 印刷機を使用してウェブオ
フセット用インキをベタ塗りし、村上式光沢計
(75° - 75°) を使用して測定。

(5) 白 色 度: ハンター比色光度計 (ブルーフ
ィルター使用) によって測定。

(6) 不透明度: ハンター比色光度計 (グリーン
フィルター使用) によって測定。

(7) グラビア印刷適性: グラビア印刷適性試験

- 95 -

- 94 -

機 (大蔵省印刷局式) を使用し、印刷した試験片
のスペckルの発生状態を肉眼で判定し、優劣を
つける。評価は次の 4 段階で示す。

◎: 最良、○: 良、△: 可、×: 不良

第 7 表 (塗工紙の物性)

	ドライ ピック	ウェット ピック	白紙 光沢	印刷 光沢	白色度	不透明度	グラビア 印刷適性
実施例 1	4.1	4.2	83.0	88.8	84.2	88.1	◎
" 2	4.2	4.3	83.8	88.5	84.2	85.9	○
" 3	4.3	4.3	83.5	88.7	84.5	88.5	○
" 4	4.8	4.7	88.1	88.2	88.8	88.0	◎
" 5	4.9	4.8	83.4	88.5	84.1	88.2	◎
" 6	4.5	4.1	80.8	83.2	84.8	88.4	○
" 7	4.5	4.4	82.9	85.8	84.3	85.7	○
" 8	4.1	4.5	83.3	85.7	84.0	85.8	○
" 9	4.0	4.0	83.4	88.5	84.5	88.3	◎

- 96 -

第 7 表 (つづき)

	ドライ ビツク	ウェット ビツク	白紙 光沢	印刷 光沢	白色度	不透明度	グラビア 印刷適性
比較例 1	2.7	2.9	78.8	82.3	82.9	83.6	△
" 2	2.1	1.8	76.9	82.8	83.3	85.4	×
" 3	4.0	3.5	79.3	83.4	82.9	84.0	×
" 4	2.8	2.4	77.4	82.5	84.4	88.5	×
" 5	2.4	2.0	75.8	82.1	82.2	83.8	×
" 6	2.8	2.9	80.3	85.7	83.5	85.3	×
" 7	2.9	2.8	80.5	83.9	83.7	85.4	×
" 8	2.8	2.7	81.2	84.4	83.0	84.1	×
" 9	2.1	1.5	71.1	78.5	82.8	84.0	×
" 10	2.8	2.9	81.7	84.3	82.9	83.9	△
" 11	2.7	2.3	72.5	79.5	84.3	86.4	△
" 12	4.2	4.3	70.8	77.2	84.5	86.6	×
" 13	4.2	4.2	69.6	77.2	82.7	84.0	△

実施例 10～15、比較例 14～18

第 8 表に示す組成のオフセット印刷用塗工液
(固形分 64%) を得た。

— 97 —

比較例 19、20

実施例 11 の顔料結合剤 (ラテックス) 12 部を、2 部および 40 部としたほかは実施例 11 と全く同様に行なったものを、それぞれ比較例 19、20 とした。

これらの塗工液を上質原紙の片面に塗布し、ただちに 150℃ で 30 秒間乾燥させ、その後 50℃、100 kg/cm² の条件で 2 回スーパーカレンダー掛けしたのち、恒温室 (20℃、65% RH) 中に放置した。このようにして得た塗工紙の物性を第 9 表に示す。なお各物性の測定方法としては、前記 (1)～(6) と同等である。またトラッピング性は以下に示すような方法で測定した。

(7) トラッピング性: 明製作所製 R I 印刷機を使用し、印刷面を肉眼で判定、優劣をつける。

評価は次の 4 段階で示す。

◎: 最良、○: 良、△: 可、×: 不良

以下 余 白

— 99 —

第 8 表

	実 施 例						比 較 例					
	10	11	12	13	14	15	14	15	16	17	18	
クレー (UV-90)	85	80	55	60	80	80	89.5	10	80	80		
富貴隆カルシウム (富士カオリン工業 株: カービタル 80)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80		
Q-3	5	10	15		5	5	0.5	80				
Q-4				10								
市販ポリスチレン ラテックス (旭化成株 : L-8601)					5				10			
酸化チタン (石原産業株 : A-220)						5				10		
市販中空ラテックス (Rohm & Haas : op-84)												10
分散型 (東亜合成株 : アロン T-40)	0.2											
酸化亜鉛 (王子コーンスター 株: 王子エース B)	5											
バインダーラテックス [*]	12											

* 顔料結合剤、カルボキシル変性スチレンブタジエン
共重合体ラテックス (日本合成ゴム製 #0619)

— 98 —

第 9 表 (塗工紙の物性)

	ドライ ビツク	ウェット ビツク	白紙 光沢	印刷 光沢	白色度	不透明度	トラッ ピング性
実施例 10	4.5	4.4	80.3	83.2	85.4	90.9	○
" 11	4.8	4.4	80.5	83.5	85.6	91.0	◎
" 12	4.7	4.5	81.1	83.9	85.8	91.2	○
" 13	4.9	4.6	80.8	83.3	85.5	91.0	◎
" 14	4.4	4.3	80.4	83.3	85.2	90.5	○
" 15	4.8	4.5	80.9	83.4	85.9	91.3	○
比較例 14	4.5	4.3	83.4	73.5	83.8	88.0	△
" 15	2.8	2.9	72.3	78.3	85.0	90.0	×
" 16	1.5	2.9	79.5	82.0	83.9	88.2	△
" 17	4.2	4.1	83.6	73.7	85.9	91.3	×
" 18	2.0	2.9	77.3	80.2	85.0	89.6	×
" 19	2.1	1.3	74.0	78.5	85.1	90.6	×
" 20	流動性悪く均一な塗工紙作成できず						

— 100 —

以上の試験結果より次のことが判明した。

比較例 1 は、中空重合体粒子の内径/外径比が 0.2 より小さいものであり、白色度、不透明度が著しく劣り、好ましくない。

比較例 2、5 は、中空重合体粒子の粒子径が $20\mu\text{m}$ を超える場合であり、重合安定性が悪く、新粒子が発生し、光沢、強度（ドライピック、ウェットピック）が劣り、好ましくない。

比較例 3 は、粒子径が $0.15\mu\text{m}$ を下回るものであり、重合安定性が悪く新粒子の発生も見られるため、不透明度、白色度、光沢が著しく劣る。

比較例 4 は、トルエン不溶解分が 90% を超え、MFR が 0.1 を下回り、内径/外径比が 0.8 を超えるものであり、塗工紙の光沢、強度が著しく劣る。

比較例 11 は、中空ポリマー粒子を白色顔料として使用しているが、その表面を他の好ましいポリマー層で変性していないものであり、この例においては白色度、不透明度は満足できるが、塗工紙強度（ドライピック、ウェットピック）、光沢

および印刷適性が劣る。

比較例 8～10、比較例 16 は白色顔料として非中空のポリマー粒子を使用したものであり、この例においては光沢はややあるものの、塗工紙強度、白色度、不透明度および印刷適性が劣る。

比較例 12、比較例 17 は白色顔料として酸化チタンを使用したものであり、この例においては白色度、不透明度は優れるが、塗工紙強度、光沢および印刷適性が劣る。

比較例 13 は白色顔料を使用しないものであり、塗工紙強度は満足できるものの、光沢、白色度、不透明度および印刷適性が劣る。

比較例 14 は白色顔料用の中空ポリマー粒子を 1 重量部未満で使用したものであり、塗工紙強度は満足できるが、光沢、白色度、不透明度および印刷適性が劣る。

比較例 15 は、白色顔料用の中空ポリマー粒子の使用量が 50 重量部を超えるものであり、白色度、不透明度は優れるが、塗工紙強度、光沢、印刷適性が劣る。

— 101 —

比較例 19 は、顔料 100 重量部に対して顔料結合剤の使用量が 3 重量部未満の例であり、白色度、不透明度は満足できるが、塗工紙強度、光沢および印刷適性が劣る。

比較例 20 は、顔料 100 重量部に対して顔料結合剤の使用量が 30 重量部を超える場合の例であり、塗工液の粘度が高いために塗工紙に均一に塗布することが困難であり、塗工紙の作成はできなかった。

比較例 6、7、比較例 18 は従来の製法のうちの（Ⅳ）アルカリ膨潤法によって製造されたもので、粒子表面を顔料や顔料結合剤との結合性や配合時分散安定性が良好になるように設計、変性することが難しく、また内部の空孔を維持するポリマー層（スチレン-アクリル系）の T_g が低いため、カレンダー処理などの加熱・加圧処理に対する耐性が低いという欠点を有するため、光沢、白色度、不透明度などはややあるものの、塗工紙強度（ドライピック、ウェットピック）やグラビア印刷適性、トラッピング性などの劣る塗工紙とな

— 103 —

— 102 —

る。

実施例 16

前記中空ポリマー粒子（顔料）Q-1 を白色顔料として第 10 表に示す配合で水性塗料組成物を得た。

第 10 表

	使用重量部
Q-1 ; 白色顔料	25.6 (固形分)
スチレン-アクリル系造膜性樹脂 エマルジョン (*1)	136.6 (固形分)
ナフタレンスルホン酸ホルマリン 縮合物系分散剤 (花王アトラス ; デモール EP)	3.9
ポリエチレングリコールニルフ フェニルエーテル (湿潤剤)	1.1
ポリエーテル系増粘剤 (サンノブコ ; SNシツクナー 601)	4.5
2, 2, 4-トリメチル-1, 3- ペンタジオールモノイソブチ レート (可塑剤)	22.1

— 104 —

第10表(つづき)

	使用重量部
シリカ・シリコン系消泡剤	0.9
エチレングリコール(凍結安定剤)	22.7
アンモニア水(25%)(pH調整)	0.5
水(*2)	適量
(NV)v%(*3)	41%
PVC%(*4)	20%

*1 日本合成ゴム; AE316、トルエン不溶解分50%、T_g5℃、MFT15℃

*2 全組成物中、水以外の成分濃度が55重量%となる量

*3 (NV)v%……不揮発分体積分率

$$(NV)v = \frac{\text{白色顔料体積} + \text{造膜性樹脂体積(ドライ)}}{\text{塗料総体積(ウェット)}} \times 100$$

*4 PVC ……顔料容積分率

$$PVC = \frac{\text{白色顔料体積(ドライ)}}{\text{白色顔料体積} + \text{造膜性樹脂体積(ドライ)}} \times 100$$

実施例17~22

第10表における白色顔料をQ-2、Q-3、Q-6、Q-7、Q-8、Q-9に変えたほかは実施例16と同様な配合で不揮発分容積分率(NV)v=41%、顔料容積分率PVC=20%の塗料組成物を得た。

比較例21

第10表における白色顔料をブレ中空重合体粒子P-1に変え、その使用量を23.4部(固形分)に変え、さらに水の添加量を調整して実施例16と同様な配合で(NV)v=41%、PVC=20%の塗料用組成物を得た。

比較例22、23

第10表における白色顔料をそれぞれポリマー粒子Q'-6および市販ポリスチレンラテックスL-8801(旭化成工業製)に、その使用量を32部(固形分)に変え、さらに水の添加量を調整したほかは実施例16と同様な配合により(NV)v=41%、PVC=20%の塗料組成物を得た。

— 105 —

比較例24

第10表における白色顔料を酸化チタン(石原産業製R-930)に、その使用量を124.7部(固形分)に変え、水の添加量を調整したほかは実施例16と同様な配合により(NV)v=41%、PVC=20%の塗料用組成物を得た。

比較例25~29

第10表における白色顔料をQ'-1、Q'-2、Q'-3、Q'-4、Q'-8に変えたほかは実施例16と同様な配合で不揮発分容積分率(NV)v=41%、顔料容積分率PVC=20%の塗料用組成物を得た。

以上の実施例16~22、比較例21~29の各水性塗料組成物を膜厚が一定となるように基体に塗布し、乾燥させて成膜した。それぞれの塗膜の物理化学的性質を第11表に示した。

以下余白

— 106 —

— 107 —

質柱的化學過程

実測値、比較例値	実 測 例										比 較 例					
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29		
白色顔料	Q-1	Q-2	Q-3	Q-6	Q-7	Q-8	Q-9	P-1	Q'-6	1-8001	T102	Q'-1	Q'-2	Q'-3	Q'-4	Q'-8
白色顔料ポリマ-粒子の平均粒子径 (μm)	0.53	0.60	0.59	1.02	0.56	0.52	0.41	0.40	0.34	0.35	-	1.1	33	0.09	0.91	0.33
平均粒子径 (μm)	0.80	0.25	0.80	0.31	0.30	0.30	0.30	0.30	-	-	-	0.68	9	0.05	0.81	0.30
(NV) %	41%															
PVC %	20%															
10' 耐熱性 (ガラス転)	20%															
45' 10' 光沢 (露べし率試験値) %	87	87	88	87	88	88	88	84	84	88	88	88	77	87	88	87
加熱後の変色率 %	3.3	3.7	3.1	3.0	3.1	3.2	3.1	3.0	3.0	2.6	42	5.4	6.9	8.9	3.3	
耐 水 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
耐水浸透後の光沢保持率 %	91	93	88	87	96	93	92	75	83	90	83	90	88	77	89	
耐水浸透後の光沢率 %	92	92	90	89	93	96	99	84	71	88	88	80	78	70	88	83
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
耐アルカリ後の光沢保持率 %	92	91	87	88	92	96	89	78	89	91	84	82	85	80	71	89
耐アルカリ後の光沢率 %	93	94	83	88	93	97	91	65	84	89	88	78	71	68	69	81
耐 熱 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
耐熱後の膨べ率 %	95	98	92	98	98	98	98	96	88	68	90	70	90	91	98	78
耐洗淨性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
耐新薬性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
耐 熱 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
耐通耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
付 着 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
フィルム強度 (kg/cm ²)	99	25	30	19	24	26	28	12	11	13	12	15	11	17	14	10

なお、塗膜の各物性の測定方法としては以下に示すものを用いた。

- *3) 60° 鏡面光沢(ガラス板) : 塗料をガラス板に3ミルアブリケーターを用いて塗布し、25℃、65%RH中で1日乾燥させたのちに村上式光沢計で測定した。
- *4) 45%光沢(隠ぺい率試験紙) : 塗料を隠ぺい率試験紙に6ミルアブリケーターを用いて塗布し、25℃、65%RH中で1日乾燥させたのちに入射角45°、反射角を0°として村上式光沢計で測定した。
- *5) 塗膜の光透過率 : *3)の塗膜を用いて入射角90°、反射角0°として村上式光沢計で測定した。
- *6) 隠ぺい率 : *4)の塗膜を用い、白地部と黒地部の45°/0°の光沢を測定し、それらの比率として次式により算出した。

$$\text{隠ぺい率} = \frac{\text{黒地上の塗膜の45°/0° 鏡面反射率}}{\text{白地上の塗膜の45°/0° 鏡面反射率}}$$

- 109 -

△ : 塗膜のふくれあり、プリスタリング少々あり。

× : 塗膜のふくれ大、プリスタリング多い。

- *11) 耐アルカリ後光沢保持率 : *10)の試験後、塗膜を25℃、65%RH中で1日乾燥し、光沢を村上式光沢計(60°/60°)にて測定し、*3)の光沢に対する比率で算出。
- *12) 耐アルカリ後光透過率 : *10)の試験後、塗膜を25℃、65%RH中で1日乾燥し、光沢を村上式光沢計(90°/0°)にて測定し、*5)の光透過率に対する比率で算出した。
- *13) 耐熱性 : *3)で作成したガラス板塗膜を100℃に保った恒温器に入れ1日放置したのち室内に1時間置き、目視で判定する。
(判定)
○ : 塗膜のふくれなし、プリスタリングなし。
△ : 塗膜のふくれなし、プリスタリングあり。
× : 塗膜のふくれあり、プリスタリングあり。
- *14) 耐熱後隠ぺい率 : *4)で作成した隠ぺい率

- 111 -

- *7) 耐水性 : *3)のガラス板塗膜を25℃の蒸留水に7日間浸漬し、目視で判定。

(判定)

◎ : 塗膜のふくれ、プリスタリングなし。

○ : 塗膜のふくれなし、プリスタリング少々あり。

△ : 塗膜のふくれあり、プリスタリング少々あり。

× : 塗膜のふくれ大、プリスタリング多し。

- *8) 耐水後光沢保持率 : *7)の試験後、塗膜の光沢を村上式光沢計(60°/60°)にて測定し、*3)の光沢に対する比率で算出。
- *9) 耐水後光透過率 : *7)の試験後、塗膜の光沢を村上式光沢計(90°/0°)にて測定し、*5)の光透過率に対する比率で算出した。
- *10) 耐アルカリ性 : *3)のガラス板塗膜を2%NaOH、飽和Ca(OH)₂溶液中に7日間浸漬し、目視で判定。

(判定)

○ : 塗膜のふくれあり、プリスタリングなし。

- 110 -

試験紙塗膜を100℃に保った恒温器に入れ1日放置したのち室内に3時間置き、45°/0°光沢を村上式光沢計で測定して、*8)の式で算出した。

- *15) 耐洗浄性 : 塗料を塩ビシートに6ミルアブリケーターを用いて塗布し、25℃、65%RH中で3日間乾燥させたのちにガードナー耐洗浄性試験機で洗浄を行ない、目視で判定。

(判定)

○ : 2000回以上で塗膜の剥離なし。

△ : 1000~2000回で塗膜の剥離あり。

× : 1000回未満で塗膜の剥離あり。

- *16) 耐衝撃性 : SS41鋼板に100μmアブリケーターを用いて塗布し、25℃、65%RHにて48時間乾燥させた塗膜を鋼性の台の上に固定し、直径25.4mmの鋼球を1mの高さから落下させたのちの塗膜の状態を目視で判定する。

(判定)

○ : 塗膜のわれ、はがれがない。

- 112 -

△：塗膜のわれ、はがれがややある。

×：塗膜のわれ、はがれが著しい。

- *17) 耐候性：塗料をスレート板に塗布し10日間乾燥後、6ヶ月間曝露後の塗膜の状態を目視で判定。

(判定)

○：良 好

△：普 通

×：不 良

- *18) 促進耐候性：塗料をスレート板に刷毛で塗布し、カーボンアーク燈から出る光を照射しながら120分間に18分間噴霧を吹きつけて10日間照射後の塗膜の状態を目視で判定。

(判定)

○：良 好

△：普 通

×：不 良

- *19) 耐溶剤性：*3)にて作成したガラス板塗膜を1日乾燥後、室温でトルエンに24時間浸漬し、目視で判定した。

- 113 -

子としてQ-3、Q-8、Q-9を用い、また場合によって酸化チタンR-930を併用することによってPVC=30%、(NV)v=37%の塗料用組成物を得た。

比較例30~32

白色顔料用ポリマー粒子として、OP-62 (Rohm & Haas社製スチレン-アクリル系中空樹脂ラテックス粒子径0.4μm、内孔径0.27μm)とspindrift (ICI DULUX社製ポリエステル系(TiO₂、微小空孔含有)ポリマーの分散液、粒径5μm)を用い、また使用量を第10表とは変更し、場合によって酸化チタンR-930を併用することによってPVC=30%、(NV)v=37%の塗料用組成物を得た。

比較例33

白色顔料を使用せず、また第10表における水の使用量を変更して、PVC=0%、(NV)v=37%の塗料用組成物を得た。

比較例34

白色顔料として酸化チタンのみを用い、水の使

- 115 -

(判定)

○：塗膜のふくれあり、プリスタリングなし。

△：塗膜のふくれあり、プリスタリング少々あり。

×：塗膜のふくれ大、プリスタリング多い。

- *20) 付着性(密着性)：作成した塗料をフレキシブル板へ刷毛にて2回塗り(200g/㎡)を行ない、5日間乾燥後、カミソリで2mm角のゴパン目を作り、セロハンテープで剥離テストを行ない、目視で判定(JIS A-6910)。

(判定)

○：良 好

△：普 通

×：不 良

- *21) フィルム強度：5日間乾燥した0.5mmの塗膜をダンベル2号で打ち抜き、オートグラフで評価した(20℃、60%RH)。

実施例23~29

実施例16の第10表における配合中で白色顔料用ポリマー粒子の使用量を変更し、ポリマー粒

- 114 -

用量を変えたほかは第10表と同様な配合により、(NV)v=37%、PVC=15%の塗料用配合物を得た。

以上の実施例23~29、比較例30~34で得られた塗料用組成物を膜厚が一定となるように基体に塗布し、乾燥させて成膜した。それぞれの塗膜の物理化学的性質を第12表に示した。

- *22) (PVC)pp……白色顔料用ポリマー粒子のPVC

$$PVC_{pp} = \frac{\text{白色顔料用ポリマー粒子の体積(ドライ)} \times 100}{\text{白色顔料体積} + \text{造膜性樹脂体積(ドライ)}}$$

- *28) (PVC)TiO₂……酸化チタンのPVC

$$(PVC)TiO_2 = \frac{\text{酸化チタンの体積(ドライ)} \times 100}{\text{白色顔料体積} + \text{造膜性樹脂体積(ドライ)}}$$

以下 余 白

- 116 -

第 1 2 表

実施例、比較例No.	実 施 例										比 較 例			
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34		
白色顔料用ポリマー粒子	Q-3	Q-3	Q-3	Q-3	Q-8	Q-8	Q-9	Q-9	PO-62	spindrift	-	-		
無機白色顔料	-	TiO ₂	TiO ₂	-	TiO ₂	-	TiO ₂	-	TiO ₂	-	-	TiO ₂		
PVC %	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	0	15		
(PVC)pp	30	15	20	30	15	30	15	30	15	30	0	0		
(PVC)TiO ₂ #23)	0	15	10	0	15	0	15	0	15	0	0	15		
ポリマー粒子の平均粒子径 (μm)	0.54	0.54	0.54	0.50	0.50	0.41	0.41	0.41	0.4	5	-	-		
" 平均内孔径 (μm)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.27	0.27	微 小	-		
(NV) v %	37 %													
60° 鏡面光沢 (ガラス版)	94	91	90	95	92	94	93	90	88	40	89	88		
隠 べ い 率	0.87	0.91	0.92	0.88	0.91	0.89	0.93	0.87	0.89	0.90	0.08	0.90		
耐 水 性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○		
耐水試験後の光沢保持率 %	94	93	93	96	95	93	92	87	88	80	92	90		
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	△		
耐アルカリ後の光沢保持率 %	92	93	92	95	94	90	91	82	85	67	89	91		
耐 熱 性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	△		
耐熱後の隠べい率 %	92	93	98	97	95	96	95	59	78	33	91	88		
耐 洗 淨 性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	△		
耐 衝 撃 性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	△		
耐 候 性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○		
耐 過 耐 候 性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○		
耐 溶 剤 性	○~△	○	○	○	○	○	○	×	△~×	△~×	△	△		

注：表中の用語の意味は第10表、第11表と同じ

実施例 30、比較例 35～37

第 13 表に示す組成の水性塗料組成物を調製し、基体に塗布、成膜し物性を測定した。結果を第 13 表に記載した。

第 13 表

		実施例 30	比較例 35	比較例 36	比較例 37
中空ポリマー顔料; Q-3 *1		20	2	97	20
造膜性樹脂エマルジョン *2		80	98	3	80
二酸化チタン *3					800
分散剤 *4		2.4			6.7
湿潤剤 *4		0.7			2.0
増粘剤 *4		2.8			7.8
可塑剤 *4		13.6			38.1
消泡剤 *4		0.6			1.68
凍結安定剤 *4		14.0			39.2
アンモニア水 (25%)		0.3			0.8
水		121.4	113.4	156.1	354.7
(NV) v %		41%			
PVC		24.6	2.6	97.7	74.0
(PVC) pp		24.6	2.6	97.7	8.5
(PVC) TiO ₂		0	0	0	65.5
塗膜物性	60° 鏡面光沢	93	89	63	71
	隠ぺい率	0.92	0.21	0.90	0.91
	耐水性	○	○	△	×
	耐アルカリ性	○	○	△	×
	耐洗浄性	○	○	×	×
	耐衝撃性	○	○	×	×

*1, *2 いずれも固形分としての重量

*3 石原産業、R-930

*4 第 10 表に記載したものと同じ化合物を使用

以上の試験結果により次のことが判明した。

比較例 21 は、本発明の内部に小孔を有するブレ中空重合体粒子(P)の表面を重合性モノマーで被覆することなく、粒子(P)をそのまま白色顔料として用いた例である。その結果、隠ぺい性は有するが、塗料組成物中でのバインダー樹脂との密着性に劣り、耐水性、耐アルカリ性、耐候性、耐洗浄性、耐衝撃性、付着性、フィルム強度が劣る。

比較例 22 は、白色顔料として内部に小孔を有さないポリマー粒子を用いた例であり、隠ぺい性を有さず、またバインダー樹脂との密着性も低く、第 11 表におけるすべての物性値で劣るものであった。

比較例 23 は、市販のポリスチレン粒子 L-8801 (旭化成工業製)を用いた例であり、光沢は有するものの、隠ぺい性やその他の耐性などの劣る塗膜となった。

比較例 25 は、中空重合体粒子の内径/外径比が 0.2 より小さいものであり、隠ぺい性が劣り

好ましくない。

比較例 26 は、中空重合体粒子の粒子径が $20\mu\text{m}$ を超える場合であり、重合安定性が悪く、新粒子が発生し、隠ぺい性はやや有するが、光沢が低く、その他耐性にも劣る塗膜となった。

比較例 27 は、粒子径が $0.15\mu\text{m}$ を下回るものであり、重合安定性が悪く、新粒子の発生も見られ、塗膜の耐性が著しく劣る。

比較例 28 は、中空重合体粒子のトルエン不溶解分が 90% を超え、MFR が 0.1 を下回り、内径/外径比が 0.8 を超えるものであり、塗膜の光沢、耐性、強度が劣る。

比較例 29 は、内層・外層ともに非架橋の二層からなる中空重合体粒子であり、隠ぺい性、光沢は有するもののその他の耐性に劣るものである。

比較例 24、34 は、白色顔料として酸化チタン(R-930)のみを用いた例であり、隠ぺい性には優れるものの、光沢、耐アルカリ性、耐熱性、フィルム強度に劣る。

比較例 30 は、従来の技術(IV)で製造された

- 119 -

OP-62 (Rohm & Haas社)を白色顔料として用い、さらに比較例 31 は酸化チタンを併用したものである。この製法(IV)で製造した内部に小孔を有するポリマー粒子は、隠ぺい性、光沢は有するものの、その他の耐性などの劣るものであった。

比較例 32 は、従来の技術(VI)によって製造された $5\sim 10\mu\text{m}$ の外径を有し、内部に多数の微細孔と酸化チタン粒子を含有するポリエステル系ポリマー粒子である。この粒子を用いた場合、隠ぺい性には優れるが、光沢が極めて低く、その他の耐性にも劣る塗膜となった。

比較例 33 は、白色顔料を何も使用しない例であり、塗膜は透明に近く、隠ぺい性を有さない塗膜となった。

比較例 35 は、中空ポリマーの粒と造膜性バインダーの合計 100 重量部のうち、中空ポリマー粒子を 3 重量部以下で使用した例であり、十分な隠ぺい率は得られなかった。

比較例 36 は、中空ポリマー粒子と造膜性バインダーの合計 100 重量部のうち、中空ポリマー

- 120 -

粒子を 95 重量部以上で使用した例であり、

比較例 37 は、中空ポリマー粒子と造膜性バインダーの合計 100 重量部に対して無機充てん剤(TiO₂)を 700 部以上使用した例であり、いずれの場合も造膜性が非常に悪く、隠ぺい性は有するものの、それ以外の塗膜諸物性の劣るものとなった。

[発明の効果]

(イ) 本発明の中空ポリマー顔料は、高架橋された強固な内孔をもち、さらに粒子表面が好ましい状態のポリマー組成を有している、新規な、工業的に有用な素材であり、白色性、軽量、密着性、隠ぺい性、適度の耐熱性、安全性、耐溶剤性などに優れ、乾燥された中空粒子として、または水に安定に分散した水分散体として取り扱うことができる。各種塗料、化粧品顔料として、また内孔に薬物を封入することにより、薬物除放性材料、防かび性塗料、防錆塗料のほか、内孔の空気を利用して断熱材、結露防止塗料などにも利用できる。

(ロ) 本発明の中空ポリマー顔料を配合した紙

- 121 -

- 122 -

用塗料組成物は、従来の紙用塗料組成物では不可能であった白色度、不透明度、塗工紙強度、光沢および印刷適性のいずれも損なわぬバランスの良い改善を達成することが可能となった。

本発明の紙用塗料組成物は、塗工作業性および乾燥性が良く、かつ軽量で光沢；白色度、不透明度およびグラビア、オフセットなどの印刷適性に優れた塗工紙を製造することができる。

(ハ) 本発明の中空ポリマー顔料を配合した一般用塗料組成物は、隠ぺい性、光沢、耐水性、耐アルカリ性、耐熱性などに優れた塗膜を与え、しかも取り扱いや安定性にも優れ、軽量化塗膜としての機能をも有する一般用塗料組成物を提供する。特に、水性塗料の顔料として使用する時、他の配合物との混和性、密着性に優れた水性塗料組成物となる。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

— 123 —

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号
C 08 F 218/08	MLH	6904-4 J
220/02	MLP	8620-4 J
220/10		
220/52		
226/06	MNM	8620-4 J
236/04	MNX	8416-4 J
C 09 D 5/00	PPD	7038-4 J